

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи

ОСИПЕНКО ДАНИЛ ФЕДОРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ КАРБОНИЗАЦИИ
ПОТЕНЦИАЛЬНО ПРИГОДНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
АНИЗОТРОПНОГО КОКСА**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Ахметов Арслан Фаритович

Уфа – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Современное состояние сталеплавильного производства.....	9
1.2 Современное состояние электродного производства.....	12
1.3 Структуры нефтяных коксов и методы их оценки	19
1.4 Механизм термических превращений при карбонизации тяжелых нефтяных остатков и общие представления о формировании структуры коксов	30
1.5 Виды и характеристики сырья для получения игольчатого кокса	37
1.6 Влияние технологии и технологических параметров коксования на формирование анизотропной структуры нефтяных коксов	44
1.7 Влияние гидродинамических условий на формирование анизотропной структуры нефтяных коксов в коксовых камерах	47
1.8 Опыт промышленного производства анизотропного кокса на отечественных НПЗ.....	51
Выводы по главе 1	54
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	55
2.1 Объекты исследования	55
2.2 Стандартные методы исследования нефтепродуктов	55
2.3 Спектральные методы исследования	56
2.4 Лабораторные и пилотные установки	60
2.5 Метод оценки микроструктурной организации коксов	64
Выводы по главе 2	66
ГЛАВА 3 АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНИЗОТРОПНОГО КОКСА С РАЗЛИЧНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ .	67
3.1 Оценка микроструктурной организации коксов потенциально- пригодных видов сырья	67

3.2 Изучение потенциально-пригодных видов сырья методом электронной феноменологической спектроскопии.....	73
3.3 Исследование процесса карбонизации декантойля	76
Выводы по главе 3.....	78
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРИ КОКСОВАНИИ НА СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМОГО КОКСА	79
4.1 Влияние технологических условий на микроструктуру кокса	79
4.2 Влияние гидродинамических условий на микроструктуру кокса	83
Выводы по главе 4.....	86
ГЛАВА 5 УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ ПО ПОВЫШЕНИЮ ВЫХОДА КОКСА, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ ДЕКАНТОЙЛЯ	87
5.1 Изучение влияния термополиконденсации на процесс коксообразования.....	87
5.2 Усовершенствование технологии замедленного коксования	91
Выводы по главе 5	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	96
Приложение А Результаты электронной спектроскопии исследуемых образцов	112

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Анизотропный кокс – высокоструктурированный углеродный продукт, который характеризуется низким содержанием серы, азота и зольных примесей, высокой плотностью, электропроводностью, ярко выраженной структурированностью, низким коэффициентом термического расширения, и применяется для изготовления графитированных электродов. Чем более совершенна структура анизотропного кокса, тем выше термopрочностные и электрические свойства изготавливаемых на его основе графитированных электродов.

Графитированные электроды – проводники электрического тока, используемые в электродуговых печах для производства электростали.

Зарубежными лидерами по производству анизотропного кокса являются:

- США (Conoco Phillips Limited, Seadrift Coke, Petrocoke Inc);
- Япония (Nippon Oil).

В России промышленное производство анизотропного кокса на постоянной основе отсутствует, хотя неоднократно проводились пробеги с получением опытных партий на различных НПЗ, по различным технологиям, из различных видов сырья с последующим изготовлением на их основе графитированных электродов различных сечений и испытаниями на электрометаллургических предприятиях.

Отсутствие постоянно действующего промышленного производства анизотропного кокса обусловлено несоответствием мощностей действующих установок замедленного коксования и имеющихся на конкретном НПЗ ресурсов потенциально пригодного для производства анизотропного кокса сырья.

При условии реконструкции и модернизации действующих УЗК с обустройством коммуникаций и резервуарных парков на некоторых НПЗ представляется возможным организовать промышленное производство анизотропного кокса необходимого качества в объемах, полностью обеспечивающих потребности отечественной электродной промышленности. При этом может быть реализован периодический способ производства анизотропного кокса путем накопления ресурсов собственного сырья, либо – непрерывный способ на базе собственного и привозного сырья.

Степень разработанности темы исследования

Изучению процесса получения кокса из нефтяного сырья посвящены фундаментальные труды Ахметова М.М., Qiao G. L., White G. L., Григоровской В.А., Lewis I. C., Gray, R. J., Jsao Mochida, Запорина В.П., Валявина Г.Г., Капустина С.М., Доломатова М.Ю. Однако в литературе не упоминается о влиянии технологических и гидродинамических условий на структуру анизотропного кокса и процесса термополиконденсации на выход анизотропного кокса. В данной работе рассмотрены эти вопросы.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»:

по пункту 8 «Разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твердых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и нетопливного назначения»;

по пункту 10 «Неметаллические углеродсодержащие материалы. Физико-химические принципы технологии углеродных материалов и изделий, включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов, обработки материалов и изделий для придания им требуемых свойств, формы и размеров. Технологии

производства углеродных материалов различного назначения, технический углерод. Сырьевые углеродсодержащие материалы».

Цель работы заключается в разработке блока предварительной термополиконденсации технологии замедленного коксования на основе исследований потенциально пригодных видов сырья и условий ведения процесса для увеличения выхода анизотропного кокса.

Для реализации поставленной цели в работе были решены следующие **задачи**:

1. Изучение физико-химических свойств потенциально пригодного сырья коксования и их фракций.
2. Разработка метода оценки потенциально пригодного сырья коксования для получения анизотропного кокса.
3. Установление основных технологических и гидродинамических условий опытным путем на пилотных установках.
4. Разработка блока предварительной термополиконденсации декантойля с целью увеличения выхода анизотропного кокса при коксовании.

Научная новизна работы

1. Установлена зависимость между микроструктурой кокса и интегральной силой осциллятора, определяемой по спектрам углеводородно-группового состава сырья, для выявления потенциально пригодного сырья для получения анизотропного кокса.
2. Показано, что фракции, выкипающие выше 400 °С в исходных декантойлях, определяют выход и структурную организацию получаемого кокса.
3. Обнаружено, что увеличение температуры и скорости потока сырья улучшает структурную организацию получаемого кокса.

4. Показано, что применяемый прием термополиконденсации декантойля увеличивает содержание β -фракций, что способствует увеличению выхода кокса на установке замедленного коксования на 4,2%.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследований заключается в установлении корреляционной зависимости между интегральной силой осциллятора сырья и микроструктурой получаемых коксов, что позволяет упростить подбор потенциально пригодных видов сырья коксования для получения анизотропного кокса.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Разработан блок предварительной термополиконденсации декантойля, позволяющий увеличить выход анизотропного кокса на установках замедленного коксования.

2. Разработан метод подбора потенциально пригодного сырья коксования с использованием зависимости микроструктуры кокса от интегральной силы осциллятора, определяемой по спектрам углеводородно-группового состава сырья.

Методология и методы исследования

Решение поставленных задач осуществлялось при помощи планирования экспериментов и последующих экспериментальных исследований. Эксперименты проводились на разработанных в УГНТУ пилотных и лабораторных установках замедленного коксования. Анализ физико-химических свойств сырья и полученных продуктов проводились с использованием стандартных методов. Для анализа на предмет углеводородных групп и изменение их в процессе коксования были использованы УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием сигналов и ЭПР-спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработка метода оценки потенциально пригодного сырья коксования для получения анизотропного кокса.
2. Установление основных технологических и гидродинамических условий процесса коксования опытным путем на пилотных установках.
3. Разработка блока предварительной термополиконденсации декантойля в технологии замедленного коксования для увеличения выхода анизотропного кокса.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность исследования была подтверждена при использовании современных инструментальных методов и сертифицированных приборов, прошедших метрологическую аттестацию.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XV Международной научно-практической конференции «Инновационные научные исследования: теория, методология, тенденции развития» (Уфа, 2024), XVII Международной научно-практической конференции «Fundamental science and technology» (Уфа, 2025).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 9 публикациях, из них 5 статей в реферируемых научных журналах, включенных в список ВАК; 2 статьи в материалах научных конференций; 2 патента на изобретения.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 115 листах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, основных выводов и приложений, содержит 27 таблиц, 18 формул и 42 рисунков. Библиографический список содержит 133 наименование.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Современное состояние сталеплавильного производства

Углеродные и конструкционные материалы, в состав которых входит графит, имеют разнообразное применение, например, в атомной, металлургической, космической промышленности и др.

Одним из основных направлений использования таких углеграфитовых материалов является металлургическая промышленность, в частности, сталеплавление. Металлургия является и по сей день одним из основных направлений в мировых рынках [1, 2]. На Рисунке 1.1 показано количество произведенной стали по миру. В Таблице 1.1 показаны мировые лидеры по производству стали.

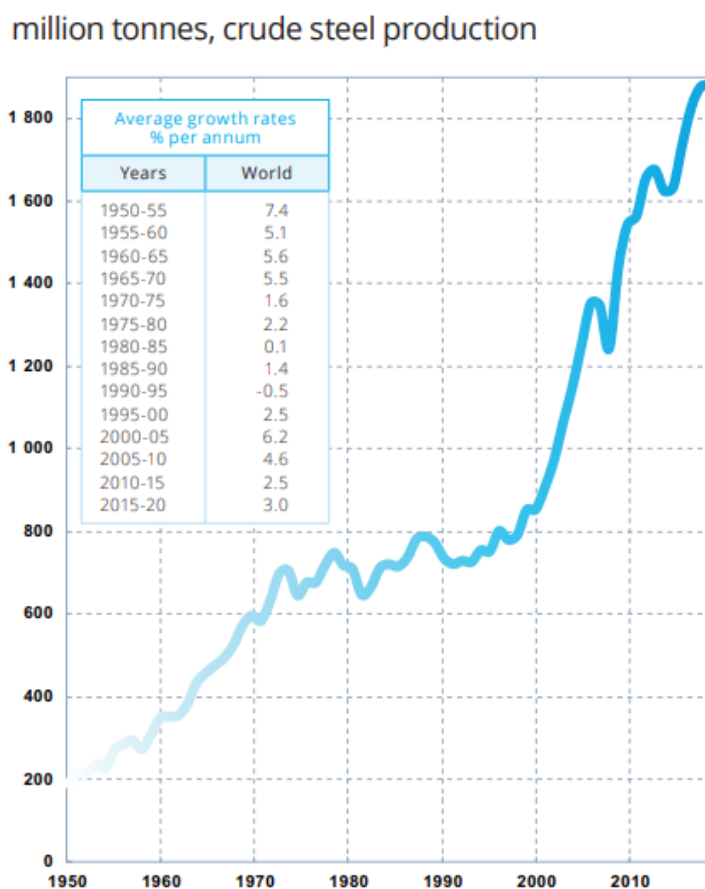


Рисунок 1.1 – Суммарное количество произведенной стали по миру

Таблица 1.1 – Мировые лидеры по производству стали по данным World Steel Association [3]

Страна	Количество произведенной стали, млн. т/г	
	2019 год	2020 год
Китай	995,4	1064,8
Индия	111,4	100,3
Япония	99,3	83,2
США	87,8	72,7
Россия	71,7	71,6
Южная Корея	71,4	67,1

На современных металлургических заводах сталь высшего качества получают в электросталеплавильных цехах с дуговыми печами большой мощности [4].

Продуктом кислородно-конвертерной и электродуговой плавки является окисленный расплав - полипродукт, предназначенный для последующего производства стали определенного состава металлургическими методами вне печи (агрегат ковш-печь - АКП) [5]. Выбор сталеплавильного агрегата для получения полуфабриката в основном зависит от наличия и стоимости сырья: рудного сырья, чугуна, металлолома или железорудных окатышей и металлических брикетов. Для работы кислородного конвертера необходим жидкий чугун, производимый в доменных печах, т.е. конвертерные цехи требуют обязательного наличия на заводе доменного производства. Современные дуговые сталеплавильные печи являются более гибкими плавильными агрегатами. Они могут работать либо только на ломе, либо только на металлизированном сырье, либо в различном сочетании этих шихтовых материалов и с использованием жидкого или твердого чугуна [6].

Если рассматривать две основные технологические схемы производства стали – конвертерную и электросталеплавильную, то

капитальные затраты на первую однозначно существенно выше (в 2-2,5 раза), что обусловлено ее сложностью и капиталоемкостью. В этой связи, в ходе масштабной волны перевооружения и строительства новых мощностей в 2000-х годах акцент был сделан на развитие электропечей.

В пользу электросталеплавильного производства говорит высокая гибкость и мобильность производства и быстрый отклик на требования рынка. Электропечи имеют преимущества и в период кризисов – в отличие от конвертеров их можно остановить. Именно такая ситуация имела место в РФ в 2009 г.: по сравнению с 2008 г. выплавка электростали в 2009 г. упала на 20%, в то время как конвертерное производство сократилось только на 3%.

Доля электростали, производимой в Италии составляет 72,6% (из производимых 23,7 млн. тонн), в Великобритании 70,4% (из 11,9 млн. тонн), в США – 60,6% (из 87 млн. тонн), в Индии – 68% (из 79,4%), во Франции 34,2 (из 16,1 млн. тонн), в среднем по ЕС – 39,5% (из 169 млн. тонн). В мировом производстве доля электростали составляет 34%.

В разработанной «Стратегии развития черной металлургии в России на период 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года» включено строительство новых предприятий и развитие инфраструктуры в регионах Дальнего Востока и Сибирского федерального округа. В полной мере ожидается ликвидация мартовского производства стали и дальнейшее развитие непрерывного литья стали (с нынешних 84% до 99%), а доля электротехнической стали предполагается увеличить до 42% [7].

Согласно инвестиционной программе на период 2021-2030 гг. на Дальнем Востоке будет построен новый металлургический комплекс мощностью 2,5 млн. тонн стали с технологией прямого восстановления железа, а также запланировано производство 6,0 млн. тонн электротехнической стали на мини-заводах. Следует отметить, что выпуск электростали в электродуговых печах и доработка металла до нужных физико-химических характеристик в агрегате ковш-печь (АКП) не обойдется

без графитированных электродов, так как через электроды проходит электрический ток для поддержания электрической дуги между электродом и шихтой.

Электродуговые печи для сталеплавления разделяются на 3 типа по мощности [8]:

1) Сверхмощные (Ultra-High Power – UHP):

- мощность трансформатора – до 140 МВА;
- токовая нагрузка на электродах – до 85 кА;
- плотность тока – до 32 А/см²;
- емкость печи – от 30 до 160 тонн.

2) Мощные (High Power – HP):

- мощность трансформатора – до 45 МВА;
- токовая нагрузка на электродах – до 50-60 кА;
- плотность тока – до 25 А/см²;
- емкость печи – от 15 до 30 тонн.

3) Маломощные (Regular Power – RP):

- мощность трансформатора – до 45 МВА;
- токовая нагрузка на электродах – до 50-60 кА;
- плотность тока – до 25 А/см²;
- емкость печи – от 15 до 30 тонн.

1.2 Современное состояние электродного производства

Структура потребления технологического сырья на электродных заводах России определяется объемом выпускаемой продукции, в том числе: углеграфитовых электродных блоков, масс и электродов для производства алюминия, и кремния; графитовые электроды для электропечей; конструкционными графитами для всех отраслей промышленности [9].

Сырьевыми ресурсами электродной промышленности являются нефтяные коксы с содержанием серы менее 1% масс., пековые коксы, коксы игольчатой структуры, антрациты, связующие и пропиточные.

На сегодняшний день в России существует дефицит в таких видах сырья, как:

- нефтяной малосернистый кокс (для получения анодов и анодной массы в алюминиевой промышленности);
- нефтяной изотропный кокс (для получения углеродных конструкционных материалов);
- нефтяного игольчатого кокса (для получения графитированных электродов для производства электростали).

В бывшем СССР малосернистый кокс для алюминиевой промышленности в полном соответствии с нормативными требованиями ГОСТ 22898-78 вырабатывался на Красноводском (3 УЗК), Бакинском (2 УЗК), Надворнянском (1 УЗК), Ферганском (2 УЗК) и Павлодарском НПЗ (1 УЗК), что позволяло не только обеспечивать алюминиевые и электродные заводы отечественной продукцией в полном объеме, но и использовать не суммарный, а только крупнокусковой кокс.

В настоящее время только три НПЗ могут производить малосернистый нефтяной кокс с содержанием серы до 1,5%: в Волгограде, Омске и Ангарске. Все остальные УЗК производят нефтяной кокс с содержанием серы до 2,5-4,5%.

Игольчатый кокс в России на сегодняшний день не производится [10]. Электродная промышленность, выпускающая графитированные электроды для электрометаллургической промышленности, зависит от поставок нефтяного кокса рядового качества с содержанием серы менее 1% из Туркменистана и Азербайджана, а игольчатого кокса из США и Японии. На Рисунках 1.2 и 1.3 показаны ведущие фирмы по производству игольчатого кокса.

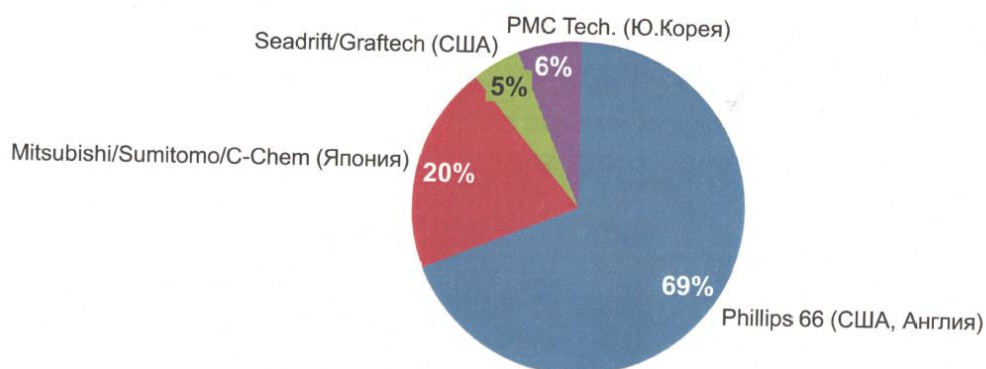


Рисунок 1.2 – Крупнейшие производители игольчатого кокса [11, 12]

Олигополистический характер рынка игольчатого кокса в середине 2017 г. привел к тому, что стоило остановиться из-за урагана и затопления одному НПЗ в США и, одновременно с этим закрыть в Китае по экологическим причинам некоторые мощности по изготовлению графитированных электродов, спотовые цены на электроды марки УНР и игольчатый кокс выросли в 10 раз.

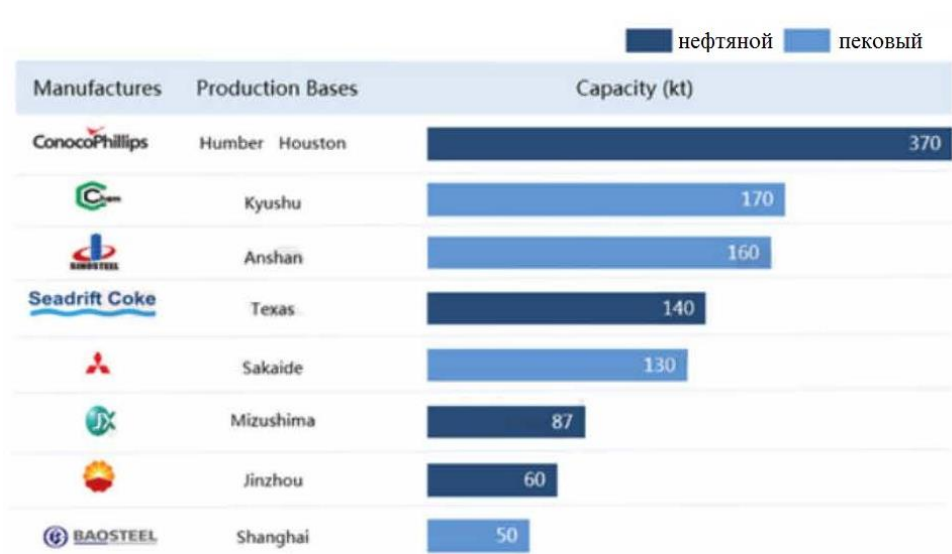


Рисунок 1.3 – Производство игольчатого кокса в 2015 году [11, 12]

Китай и Индия являются серьезными конкурентами для Российских электродных заводов на рынке графитированных электродов [13, 14]. Постоянное техническое перевооружение заводов Индии и Китая приближает качество производимой продукции к качеству электродов

ведущих мировых фирм SGL (Германия), Графтех (США), в то же время цены на электроды у них существенно ниже. Индия уже освоила выпуск электродов UHP диаметром 700 мм и длиной 2700 мм. Китай активно продает электроды UHP средних сечений, проводит испытания опытных партий UHP электродов диаметрами 508, 559, 610 мм. Китайцы захватили основную долю рынка электродов для АКП, поставляя электроды HP и SHP (с добавкой игольчатого кокса).

Производители игольчатого кокса применяют дифференцированный подход к клиентам в своей сбытовой политике. Право на первоочередное обеспечение сырьем получают крупные потребители, чье годовое производство графитированных электродов марки ЭГСП превышает 100 тыс. тонн. К ним относятся мировые лидеры: GrafTech и SGL Group.

Японские производители графитированных электродов пользуются схожими преференциями со стороны японских производителей кокса. Некоторые производители лимитируют поставки игольчатого кокса российским производителям электродов. Так, компания ConocoPhillips использует неофициальную количественную «квоту» на поставку для России не более 10 тыс. тонн кокса в год и увеличивать тоннаж не планирует. Вместе с большими объемами сырья потребители-гиганты (GrafTech, SGL) получают еще и большие скидки.

Остальные потребители покупают кокс на дискриминационных условиях: довольствуются оставшимися объемами не лучшего по качеству кокса и по максимальной цене.

Учитывая постоянный рост объемов выплавки стали в ДСП, как в мире, так и в РФ и полную зависимость электродной промышленности и электросталеплавильной от импорта, остро стоит вопрос о необходимости организации производства игольчатого кокса на НПЗ РФ. На Рисунке 1.4 показаны производители графитированных электродов.

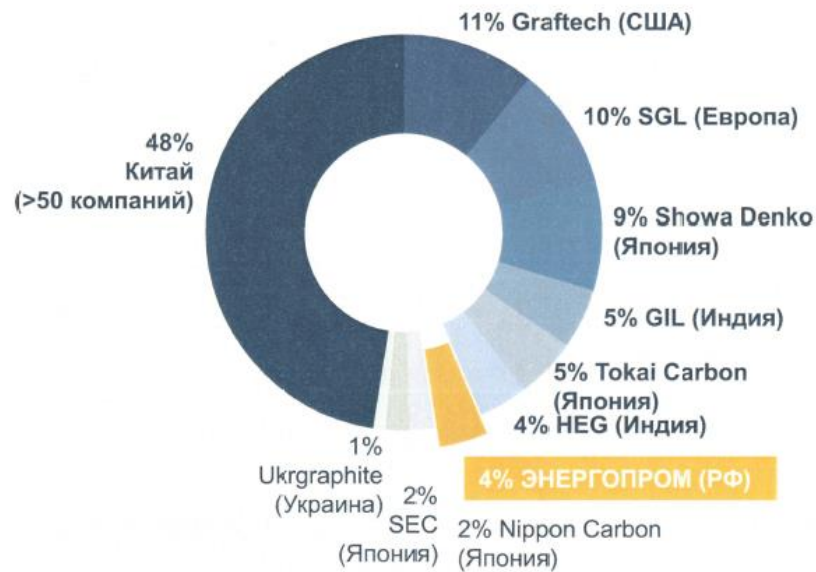


Рисунок 1.4 – Основные производители графитированных электродов [11, 12]

Единственным потребителем игольчатого кокса для изготовления графитированных электродов в РФ является группа Энергопром Менеджмент (ЭПМ), включающая Новочеркасский, Новосибирский и Челябинский электродные заводы с управляющей компанией. Группа ЭПМ обеспечивает 43% потребности российской металлургии в графитированных электродах, изготовление которых освоено полностью на импортируемом игольчатом коксе (ежегодно импортируется 30-40 тыс. тонн прокаленного игольчатого кокса, причем не лучшего качества, т.к. зарубежные фирмы – производители игольчатого кокса проводят достаточно жесткую протекционистскую политику).

В 2017 г. группой ЭПМ было использовано 274 тыс. тонн нефтяного кокса, в том числе 38 тыс. тонн – игольчатого (прокаленного) по импорту.

Объем рынка нефтяного игольчатого кокса для изготовления электродов марки UHP на ближайшие годы для РФ составляет 80 тыс. т/год в «сыром виде». А с учетом необходимости замещения объемов, закупаемых

отечественными металлургами графитированных электродов по импорту, потребность составит 100 тыс. т/год.

К качеству игольчатого кокса для получения графитированных электродов марки УНР предъявляют чрезвычайно жесткие нормативные требования [15, 16]:

- высокая бальность (выше 5,5 балла);
- высокая действительная плотность (выше 2,12 г/см³);
- низкое содержание золы (ниже 0,4%);
- низкое содержание серы (ниже 0,5%);
- низкий коэффициент термического расширения (ниже $2,7 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$);
- низкое содержание азота (для пековых коксов ниже 0,5%).

Производимый игольчатый кокс различается по маркам (сортам), которые обуславливают направление и область применения: intermediate (IM), normalpremium (NP) и superpremium (SP) (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Качественные показатели игольчатых коксов

Наименование показателей	Сумитомо нишпельный	Китай f. Jing Yang	Коноко		
			Super- premium	Normal- premium	Inter- mediate
1. Действительная плотность, г/см ³	2,14	2,15	2,14-2,15	2,13-2,15	2,14
2. Массовая доля золы, % масс.	0,06	0,06	0,11-0,16	0,06-0,24	0,10
3. Массовая доля серы, % масс.	0,35	0,55-0,60	0,3-0,4	0,32-0,42	0,38
4. Массовая доля азота, % масс.	0,1-0,2	0,23-0,28	0,34	-	-
5. Микроструктура, балл	5,6-5,8	5,6-5,8	5,8-6,0	5,5	5,0
6. КТР параллельный, $10^{-6} 1/^\circ\text{C}$	0,7-1,0	0,8-1,0	0,8-1,1	0,9-1,1	1,4-1,6
7. КТР перпендикулярный, $10^{-6} 1/^\circ\text{C}$	2,4-2,9	1,9-2,3	2,7-3,0		

Единых норм ранжирования игольчатых коксов по сортам и маркам нет. Традиционно коксы суперпремиального качества характеризуются

меньшим содержанием серы и зольности, более высокой плотностью после прокаливания и более высоким микроструктурным качеством и, прежде всего, минимальным коэффициентом термического расширения (КТР), что делает их наиболее надежным сырьем, популярным для производства электродов УНР [17]. Естественно, и цена этих коксов существенно выше.

Мировой рынок игольчатого кокса сильно монополизирован, на свободном рынке продается только 60% потребляемого в мире игольчатого кокса.

Согласно анализу фирмы Transparency Market Research (TMR) общее производство игольчатого кокса в мире до 2025 г. будет расти ежегодно на 5,5%. Это связано не только с увеличением доли электротехнической стали, выплавляемой в электродуговых печах, во всем ассортименте продукции и переходом от конвертерной технологии к электродуговой технологии, более совершенной и более экологически чистой, но и расширением областей производства: литий-ионные аккумуляторы, атомной энергетики, космической промышленности [18-20]. Направления использования игольчатого кокса показаны на Рисунке 1.5.

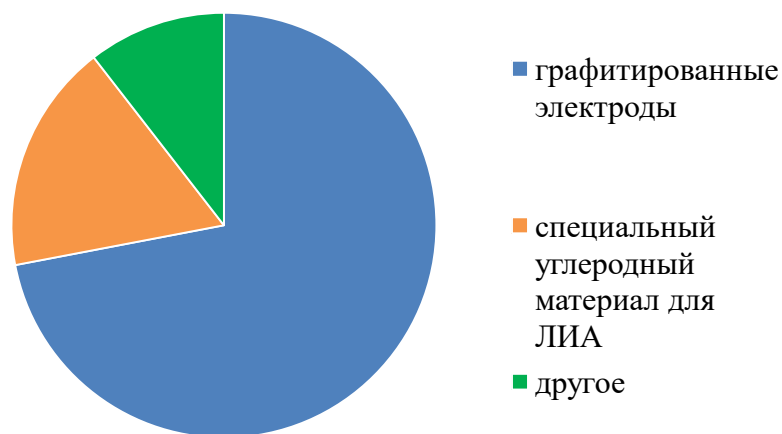


Рисунок 1.5 – Направления использования игольчатого кокса

Производство электродов является многостадийным и энергоемким процессом. Оно включает в себя такие стадии, как подготовка сырьевых

материалов, смешивание, прессование, первичный обжиг, пекопропитка, повторный обжиг, графитация, механическая обработка. Описания этих стадий представлены ниже в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Этапы производства электродов и их описание [21-24]

Этапы	Описание
1. Подготовка сырьевых материалов	Прокаленный игольчатый кокс подвергается дроблению и расसेву. Размер частиц составляет от 4 см до пылевой фракции.
2. Смешение	Фракции кокса смешивают со связующим пеком
3. Прессование	Смесь кокса с пеком нагревают и прессованием придают цилиндрическую форму
4. Первичный обжиг	Обжиг проводят при температуре 1000 °С с целью формирования структуры смеси кокса со связующим пеком
5. Пекопропитка	Обожженную заготовку пропитывают пеком в автоклавах
6. Повторный обжиг	Обжиг проводят при температуре 1000 °С с целью коксования пропиточного пека
7. Графитизация	Графитизацию проводят путем нагрева заготовок в печах при температуре 3000 °С с целью формирования конечной структуры
8. Механическая обработка	Придание заготовке цилиндрической формы и изготовление гнезд для соединения

1.3 Структура нефтяных коксов и методы их оценки

Кокс, являющийся основным продуктом замедленного коксования, представляет собой пористое вещество, состоящее в основном из углерода и имеющее различную структурную организацию.

Под термином «структура» понимают характерные черты строения структурной организации коксов, обусловленные формой, размерами, взаимным расположением структурных элементов.

Представления о молекулярной структуре карбонизированных веществ развивало значительное количество зарубежных и отечественных ученых, в частности, Р. Франклин, С. Мрозовский, В. И. Касаточкин, М. Игнатович и др. [25, 26]. В основу этих представлений были положены физико-химические превращения исходных веществ при термообработке. Р. Франклин впервые высказала предположение о турбостратной структуре углеродных веществ, согласно которой в качестве первичных частиц (кристаллитов) принимаются блоки параллельно упакованных углеродистых сеток с беспорядочной ориентацией их относительно общей нормали. Расположение соседних атомов углерода в сетке подобно расположению атомов углерода в монослоях графита. Между блоками турбостратно упакованных слоев присутствует неупорядоченная часть углерода. Все преобразования структуры и свойств углеродных веществ до графитов объясняются превращениями его неупорядоченной части в процессе термообработки.

Еще в 1969 г. Б.Н. Смирнов и А.С. Фиалков в [27] утверждали, что в структуре коксов следует различать макроструктуру («архитектуру»), микроструктуру и тонкую структуру («субструктуру»). Каждый из этих уровней структурной организации коксов должен иметь специфические методы оценки.

Макроструктура, позволяющая визуально отличить игольчатый кокс от анодного, может быть оценена, например, по фактору формы, т.е. степени разнородности линейных размеров частичек (длина-ширина) определенной фракции (разламываемость).

Тонкая структура («субструктура») коксов, т.е. структурная организация на уровне кристаллической решетки, может быть изучена с

использованием рентгеноструктурных методов анализа, позволяющих получить информацию о структурной организации коксов на молекулярном уровне [28, 29].

Однако наиболее важной с практической точки зрения является микроструктурная организация и, соответственно, методы ее оценки.

В ходе многочисленных микроскопических исследований выявили три типичные структуры коксов [30-32]:

- 1) изотропная (кокс КНПС);
- 2) мозаичная (анодные коксы для алюминиевой промышленности);
- 3) игольчатая (кокс для графитированных электродов).

Реальные коксы, полученные на установках коксования, как правило, характеризуются наличием всех этих структур с преобладанием какой-либо одной.

Одним из признаков различия этих структур являются физико-химические свойства коксов, приведенные в Таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Основные физико-химические свойства коксов различной структуры [8]

Структура	Пикнометрическая плотность, кг/м ³	Коэффициент линейного термического расширения (20-400 °C/10 ⁻⁶ / °C)
Изотропная	2000-2080	14,0-20,0
Мозаичная	2080-2120	4,0-5,0
Игольчатая	2110-2150	0,5-3,0

Следующим признаком различия структуры кокса является расположение анизотропных областей (Рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 - Направленность структуры электродного кокса

При нынешнем уровне теоретических представлений о структурной организации углеродных материалов можно утверждать, что те или иные эксплуатационные свойства промышленных коксов определяются как степенью организации различных и в некотором смысле автономных уровней структуры, так и интегральной структурой, характеризующей свойства готовых изделий из кокса.

Под уровнем структурной организации кокса следует понимать: молекулярный (взаимодействие определяется индивидуальными свойствами молекул, входящих в используемое сырье), микроуровень (взаимодействие агрегатов, связанных молекул) и макроуровень (фазы взаимодействия). Хотя наблюдаемый на всех уровнях морфологический эффект является результатом межмолекулярных взаимодействий, с повышением уровня организации автономность поведения отдельных молекул снижается и «кооперативный» эффект начинает выражаться сильнее. Разумеется, каждый последующий уровень организации структуры включает в себя предыдущий [33].

Для оценки структуры кокса существуют различные методы: рентгеноструктурный анализ, электронная и оптическая микроскопия, методы изучения термических и электрических свойств.

Перед изучением структуры кокса необходимо проводить прокалку при температуре 1300-1500 °C [31, 34].

При реализации этой процедуры решаются две главные задачи:

- формирование совершенной системы пор и трещин благодаря удалению летучих веществ;
- повышается действительная плотность за счет уплотнения и усадки кокса.

Условия прокаливания должны выбираться индивидуально для каждого вида кокса с учетом содержания серы и морфологического строения его структурных составляющих.

Верхний предел температуры прокаливания коксов различной структуры ограничивается, во-первых, содержанием серы в исходном коксе, во-вторых, увеличением микропористости и сопровождающимся в связи с этим возрастанием упругих свойств и адсорбционной способности кокса к пеку.

Нижний предел температуры прокаливания анизотропных коксов с различной микроструктурой определяется началом стабилизации электрофизических характеристик.

Оценка микроструктуры кокса дает возможность определить тип структуры, геометрический размер, которой соответствует протяженность и ориентационная оценка и количественное соотношение типов структур с последующей суммарной оценкой.

Многочисленные исследования с использованием оптической микроскопии в отраженном свете позволили выявить ряд типичных структур, характерных для большинства видов нефтяного и каменноугольного коксов:

- струйчатая параллельно-ориентированная, характеризующаяся высокой степенью параллельной ориентации структурных элементов;
- струйчатая беспорядочно-ориентированная;
- сферолитовая, характеризующаяся преобладанием сферических структурных элементов;

- мозаичная, характеризующаяся преобладанием изометричных структурных элементов.

Основным и простым методом оценки структуры кокса является оптический: определение коэффициента анизотропии или фактора формы частиц. Методика заключается в измерении большей и меньшей осей зерна и в дальнейшем расчете с использованием отношения этих величин.

На электродном заводе в Польше для количественной оценки используется электронный анализатор изображения Qudutinnet-720 Metal Research [35]. В качестве характеристики кокса используются следующие параметры:

- коэффициент волокнистости;
- содержание структур различных типов;
- коэффициент анизотропии, который определяется отношением большого и малого диаметра пор;
- коэффициент уплотнения, который определяется по среднему числу пор в области наблюдения.

Достоинство данного метода заключается в том, что он одновременно позволяет оценивать поровую структуру.

Количественный способ оценки степени анизотропной структуры с использованием следующих представлений. На Рисунке 1.7 приведена схема расчета анизотропии кокса.

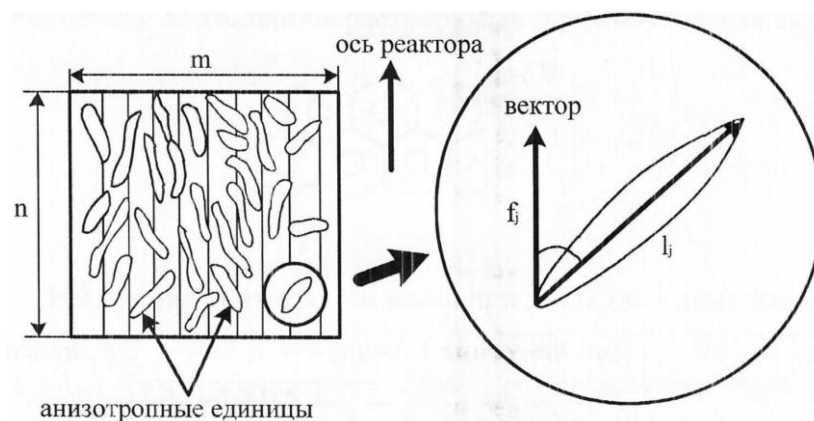


Рисунок 1.7 - Схема расчета анизотропии

Подсчитываются l_{av} – средняя длина вектора анизотропной единицы и f_{av} – средняя длина аксиальных компонентов.

$$l_{av} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n l_j; \quad (1.1)$$

$$f_{av} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m f_i; \quad (1.2)$$

$$\bar{f}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n f_j; \quad (1.3)$$

$$f_j = f_j \cdot l_j \cdot \cos \theta_j \quad (1.4)$$

где l_j – длина вектора каждой анизотропной единицы (j);

n – число векторов единицы в i колонке;

m – число колонок в коксе;

f_i – усредненная величина f_j в i колонке;

f_j – аксиальный компонент вектора анизотропной единицы в колонке;

θ_j – угол анизотропного вектора к оси реактора.

Следующим методом количественной оценки оптических структур является определение точек на 1000 точечных изображениях с помощью точек Swift. Индексы оптической текстуры (ОТ), подсчитываемые по «весу» каждой из нормированных оптических структур, указаны в Таблице 1.5. В соответствии с данной методикой оценки, аналогично ГОСТ 26132, рассматривается 30-50 полей зрения, каждое из которых оценивается на соответствие конкретной микроструктуре (f_i), умножается на «вес», т.е. индивидуальный $ОТ_i$, характерный конкретной микроструктуре, после чего подсчитывается средний ОТ. Строится гистограмма [36, 37, 38]. На Рисунках 1.8 и 1.9 представлены примеры гистограммы оптических структур игольчатого кокса и кокса из каменноугольного экстракта.

Таблица 1.5 – Классификация оптических структур [39]

Обозначение	Описание (fi)	Размеры, ммк	ОТ ₁
1. I	Изотропная	Оптически не активная	0
2. MF	Тонкозернистая мозаика	менее 1,5 в диаметре	1
3. MM	Среднезернистая мозаика	1,5-5,0	3
4. MC	Крупнозернистая мозаика	5,0-10	7
5. MFA	Средневолоконистая удлиненная анизотропия	менее 30 длина менее 5 ширина	7
6. MS	Супермозаика	выравненная	10
7. CFA	Грубодеформированная удлиненная анизотропия	30-60 длина 5-10 ширина	20
8. SD	Малые изохроматические области	10-60	20
9. FD	Волокнистая, удлиненная анизотропия	более 60 длина более 10 ширина	30
10. D	Изохроматические области, домены	более 60	30

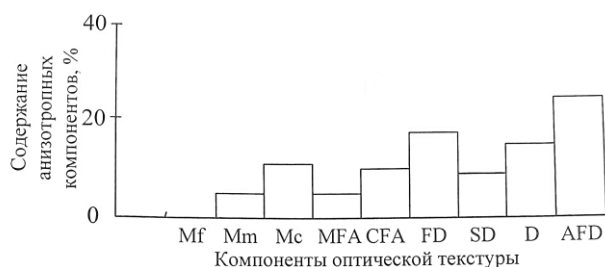


Рисунок 1.8 – Гистограмма оптической структуры игольчатого кокса

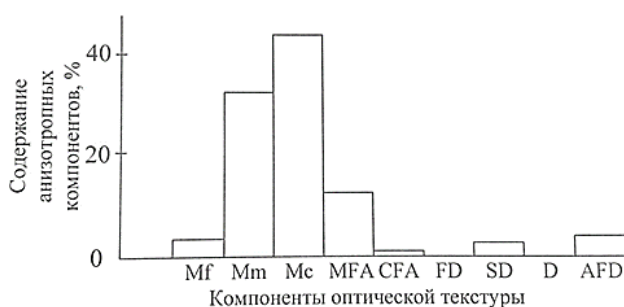


Рисунок 1.9 – Гистограмма оптической структуры кокса из каменноугольного экстракта

В Российской Федерации оценка микроструктуры коксов осуществляется по ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные пековые. Метод оценки микроструктуры» [40].

Существует итоговая шкала микроструктуры, по которой осуществляют сопоставление. Оценка микроструктуры в видимой области осуществляется в баллах по доминирующей структуре, а также по средней величине, в которой может содержаться несколько структур. На Рисунке 1.10 представлена оценка микроструктуры и участок микроструктурной организации кокса.

Вычисление оценки микроструктурной организации кокса осуществляется по формуле:

$$\bar{B} = \frac{\sum_{i=1}^n B_i}{n}, \quad (1.5)$$

где B_i - оценка структуры i -го поля зрения, балл;

n - количество проанализированных полей зрения, шт.

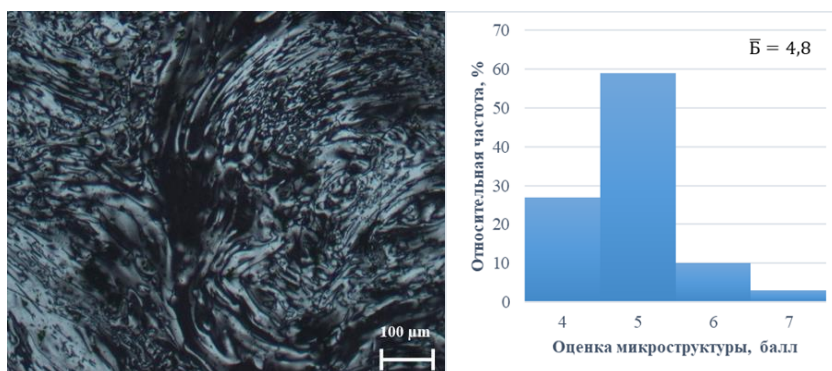


Рисунок 1.10 - Оценка микроструктуры и участок микроструктурной организации кокса

Кроме структурной оценки, также необходимо рассматривать анизотропные физические свойства.

Наилучшие способы оценки соответствия качества игольчатого кокса:

- действительная насыпная плотность после прокаливания;
- коэффициент термического расширения;
- содержание серы;

- реакционная способность;
- зольность.

При не достижении заданным требованиям одного из данных параметров будет невозможно использование такого кокса для производства крупногабаритных графитов.

Одним из серьезных показателей, на который необходимо обратить внимание, является содержание серы в коксе. Превышение показателя выше 0,8-1,0% будет браковать всю партию. При графитации электродных заготовок будет наблюдаться вспучивание, которое приведет к их растрескиванию [41].

Действительная плотность кокса является определяющим показателем в формировании высокой объемной плотности электродной заготовки. Такие заготовки обладают высокими механическими, тепло- и электропроводящими свойствами [42]. Благодаря этим свойствам они приобретают повышенную термическую стойкость и низкий удельный расход. Показатель действительной плотности должен составлять не ниже 2,08 г/см³.

Увеличение плотности тока при выплавке стали приводит к существенному возрастанию в технологическом расходе доли торцевого расхода графитированных электродов. Поэтому характеристикой графитового электрода, работающего при высоких плотностях тока, является показатель термического расширения, определяющий термическую стабильность графитового электрода и высокую технологичность конструкции. В зарубежных компаниях основным классификационным критерием разделения электродных коксов на тот или иной вид продукции является КТР. Графитированные электроды на основе коксов с высоким КТР не способны работать в жестких условиях эксплуатации сверхвысокомощных электродуговых печей вследствие низкой аккомодации термических

напряжений. За рубежом игольчатый кокс подразделяется по маркам, которые указаны в Таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Спецификации на прокаленный игольчатый кокс [43]

Показатели качества	Марка кокса		
	Super-premium (SP)	Normal-premium (NP, P)	Intermediate (IM)
1. Действительная плотность, г/см ³	2,12-2,15	2,12-2,15	2,12-2,15
2. Содержание серы, % масс.	0,4-0,5	0,5-0,7	0,7-0,9
3. Зольность, % масс.	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2
4. Коэффициент термического расширения, КТР·10 ⁻⁷ /°С	1,8-2,3	2,8-3,3	3,5-4,5

Игольчатый кокс с содержанием серы менее 0,5-0,6% масс. используется преимущественно для изготовления пропитанных электродов диаметром более 610 мм, эксплуатируемых на сверхвысокомощных электропечах с высокой плотностью тока (выше 25 А/см²). Для электродов средних и мелких сечений, эксплуатируемых в менее жестких условиях, может быть использован игольчатый кокс с более высоким серосодержанием и с меньшей анизотрией. Это обуславливается как экономической целесообразностью у потребителей, вследствие того, что игольчатый кокс с минимальным содержанием серы будет более дорогим, так и техническими возможностями производителей.

1.4 Механизм термических превращений при карбонизации тяжелых нефтяных остатков и общие представления о формировании структуры коксов

В результате термического воздействия на нефтяные остатки протекают такие реакции, как крекинг, полимеризация и конденсация, с последующим образованием газа, дистиллятов (бензин, газойли) и твердого остатка (кокс) [44].

Ниже на Рисунке 1.11 представлен основной химизм термического превращения.

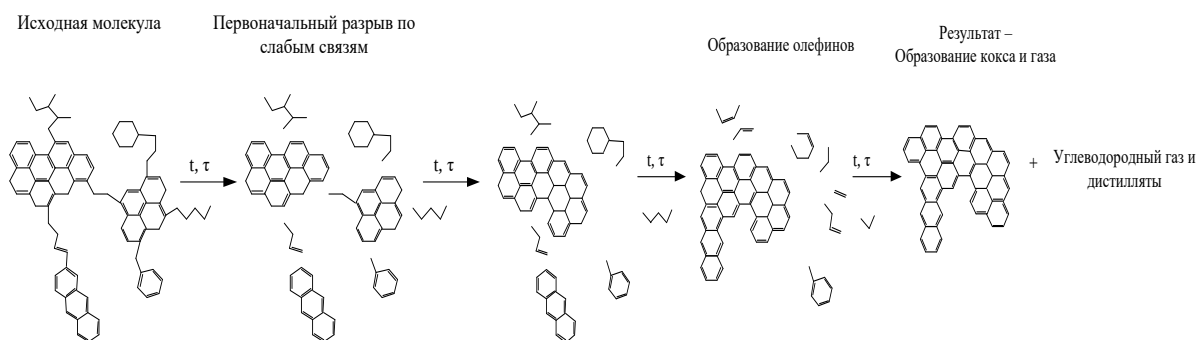


Рисунок 1.11 – Химизм процесса коксования

В процессе термического разложения нефтяных остатков одной из стадий является расщепление молекул со слабой химической связью парафина и парафино-нафтяных соединений с последующим эндотермическим эффектом. Эта реакция начинает происходить при 200 °С. В результате этого расщепления образуются короткоживущие и стабильные свободные радикалы.

Следующей стадией процесса термолиза нефтяных остатков является конденсация непредельных и ароматических соединений. В результате этой реакции образуются полициклические соединения, смолы, асфальтены и кокс. Эту реакцию называют дегидрополиконденсацией – это процесс «конденсации» аренов с образованием водорода и низкомолекулярных

соединений. Реакция протекает при температуре 500 °С и имеет экзотермический эффект. Образовавшийся водород является компонентом сшивки бензольных ядер.

При протекании процесса дегидрополиконденсации образуются так называемые жидкие кристаллы, которые именуются как мезофазы [45-49]. Структурная модель мезофазной сферы представлена на Рисунке 1.12. Благодаря им формируются анизотропные структуры коксов [30, 50-54].



Рисунок 1.12 – Структурная модель мезофазной сферы

Длительный процесс термолиза, а также увеличение температуры процесса влияют на количественное образование сфер и увеличение их размеров [55]. Далее эти отдельные сферы соприкасаются и сливаются (коалесцируют) между собой с образованием новой большей сферы. После этого происходит изменение их внутренней структуры, что сопровождается нарушением осевой симметрии жидких кристаллов. Модель коалесценции показана на Рисунке 1.13 [56-60].

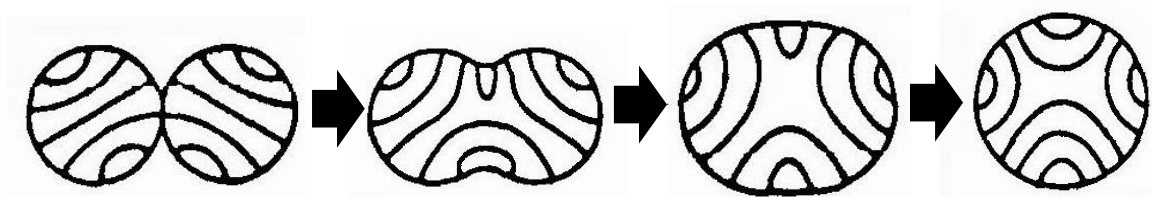


Рисунок 1.13 – Схематическая модель коалесценции [61]

Различные полициклические компоненты образуют разные сферы мезофазы, и поэтому имеются 4 вида роста и слияния сфер при карбонизации [51, 62, 63]:

1) анизотропные сферы могут сохранять одинаковость размеров и постепенный рост в определенном диапазоне температур по мере её увеличения. В результате получаются большие участки анизотропного кокса. Такую структуру можно получить при однородности углеводородного состава и химической активности молекул сырья коксования;

- 2) формирование с различной скоростью и временем сфер мезофаз;
- 3) образовавшиеся сферы мезофаз, неспособные к росту;
- 4) формирование мезофаз за счет твердых частичек.

Динамика роста мезофаз представлена на Рисунке 1.14.

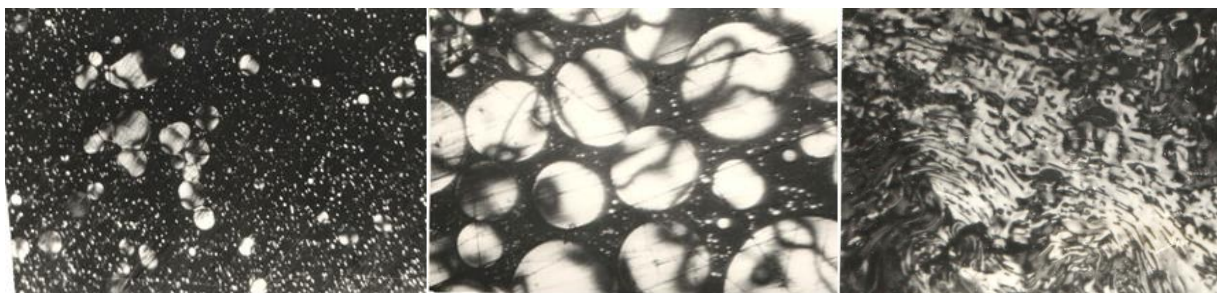


Рисунок 1.14 – Процесс карбонизации в динамике

Вопрос о причинах образования анизотропного углеродистого материала, в принципе, из изотропных органических материалов, например, нефтяных остатков, долгое время оставался без ответа. Лишь в начале 1960-х годов Брукс и Тейлор показали, что это происходит за счет образования промежуточного мезофазного (жидкокристаллического) состояния в угольной массе на определенной стадии превращения [63]. Структура жидких кристаллов показана на Рисунке 1.15.

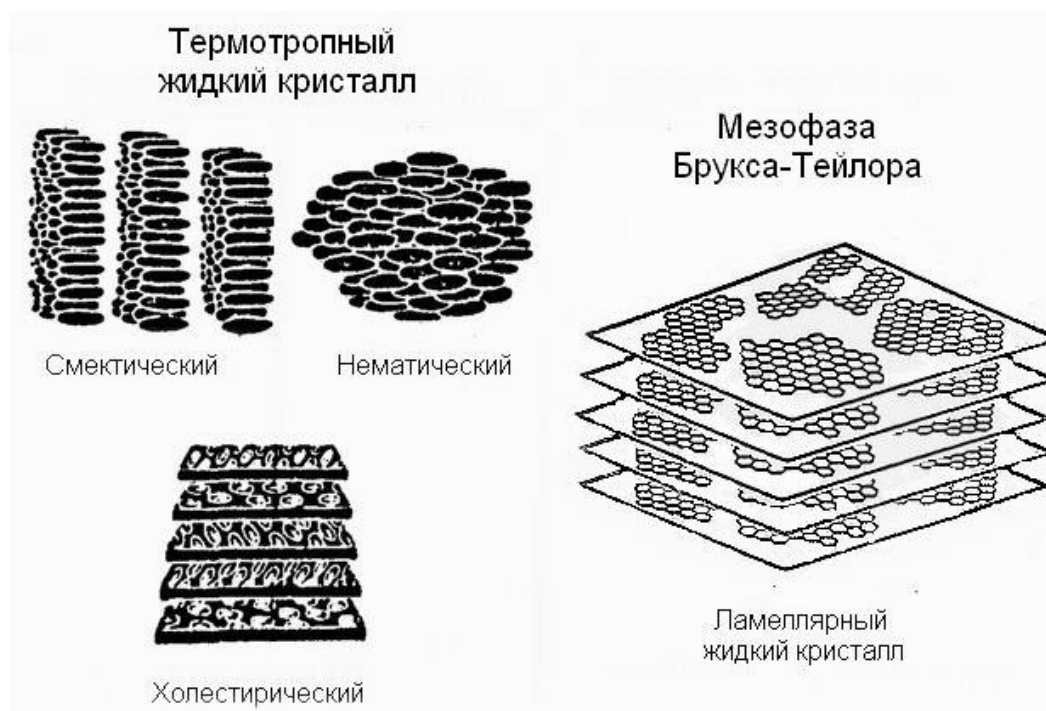


Рисунок 1.15 – Структуры жидких кристаллов

Сам факт существования мезофазного состояния означает образование в карбонизируемой массе молекул определенного «сорта», удовлетворяющих определенному интервалу структурных характеристик, и «пригодных» для образования анизотропной жидкокристаллической фазы [64].

По мере дальнейшего протекания термических превращений, первоначально образовавшиеся отдельные небольших размеров сферы мезофазы растут в размерах, как за счет изотропной среды, так и вследствие коалесценции отдельных сфер мезофазы.

Образующаяся в процессе карбонизации остатков мезофаза – это особый класс термотропных жидкокристаллических структур, свойства которых целиком и полностью определяются углеводородным составом и химической природой исходного сырья, условиями карбонизации, предопределяющими протекание основных химических реакций и, одновременно, размер, количество, скорость роста и изменение вязкости самой мезофазы и изотропной среды как до, так и после коалесценции с

образованием сплошной мезофазной матрицы и массива твердого кокса [27, 65-68].

Очевидно, что скорость образования мезофазы лимитируется скоростью образования молекул необходимой структуры и текучестью (подвижностью) этих молекул в карбонизированной массе [69]. Многие исследования по карбонизации индивидуальных полициклических ароматических углеводородов показали, что они образуют мезофазные сферы разного размера, что приводит к образованию коксов и графитов различного строения [51, 61, 62, 70, 71, 72].

Например, при коксовании дибензантрона и пирантрона образуются мелкие сферы размером от 0,2 до 0,5 мкм по сравнению со сферами диаметром 25 мкм, получаемыми при карбонизации нафталина. Данные углеводороды представлены на Рисунке 1.16.

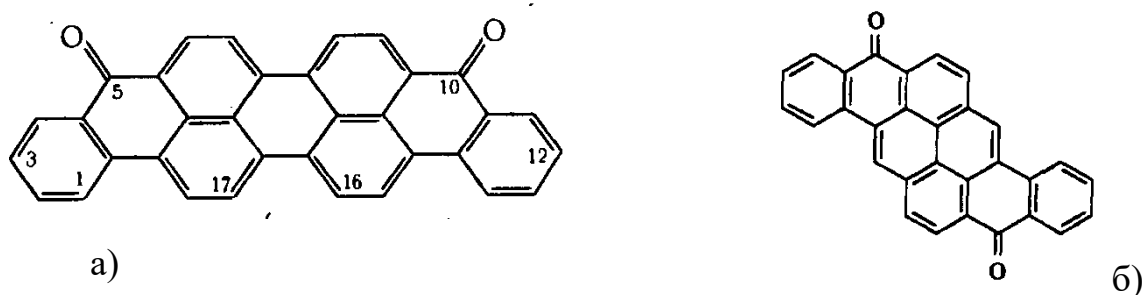


Рисунок 1.16 - Дибензантрон (а) и пирантрон (б)

Из акридина была получена мезофаза диаметром 60 мкм, из 1,10-фенантролина – 15 мкм, из 2-(0-гидроокись-фенил)-бензотиазола – мелкая мозаика диаметром 1 мкм. Одним из лучших исходных веществ, образующих мезофазу, является аценафтилен, а также ароматические углеводороды с сопряженными двойными связями. Флуорен ведет к образованию продукта типа стеклоглерода, антрацен лучше фенантрена, а β -труксен – лучше α -труксена [66].

Все эти исследования проводились в предположении, что предшественниками жидкокристаллического состояния являются достаточно большие плоские полициклические ароматические молекулы, претерпевающие при определенных условиях фазовый переход из изотропного состояния в мезофазное. Показано [39], что размеры таких молекул, пригодных для формирования сфер мезофазы, составляют 6-15 Å с молекулярной массой от 150 до 800. Однако обнаружено, что при плавлении некоторых ароматических соединений, в том числе содержащих до 9 конденсированных ароматических колец (например, 1,14,7,8-дибензоперопирен, имеющий температуру плавления в области 400-440 °C), никакого фазового перехода не наблюдается, т.е. наличие даже 10 конденсированных колец в молекуле, еще не является достаточным условием для образования мезофазы. Т.е. помимо структурной организации молекул исходного сырья, чрезвычайно важным является характер химических реакций, протекающих в карбонизируемой массе.

Поскольку процесс карбонизации происходит по радикальному механизму, показано [61], что структура, конформация и реакционная способность свободных радикалов определяют процесс коксования и конечную структуру нефтяного кокса. Соединения, образующие стабильные плоские свободные радикалы, такие как феналенил, также образуют графит с упорядоченной структурой. И, наоборот, соединения, которые при карбонизации дают нестабильные радикалы, такие как фенил, или непlosкие промежуточные радикалы, такие как трифенилметил, дают графит с плохо упорядоченной структурой [61]. Т.е. очень важно, какие радикалы «ведут» реакцию коксования.

Также немаловажную роль в процессе карбонизации, в особенности для получения игольчатого кокса, играют гидродинамические условия. После коалесценции, в образовавшейся сплошной мезофазе, имеющей хорошую пластичность, до окончания процесса карбонизации под действием

выделения газообразных и легкокипящих продуктов происходит деформация мезофазной матрицы с образованием тонковолокнистой ламелярной микроструктуры [73, 74].

Вязкость мезофазы имеет огромное значение в формировании микроструктуры кокса. Она определяет продолжительность роста сфер мезофаз до больших размеров и возможность изменения микроструктуры при их коалесценции. При увеличении вязкости изотропной фазы процесс протекает в сторону формирования новых зародышей мезофазы и снижения роста путем коалесценции [61].

Также одним из основных факторов, влияющих на размер и вид микроструктурной организации кокса, является реакционная способность компонентов сырья. Компоненты сырья, которые могут быстро прореагировать, формируют малые сферы мезофаз. Хотя они и способны коалесцировать, однако мезофазная матрица быстро твердеет и подвергается минимальной деформации. Вследствие этого образуется мелкозернистая структура кокса. Компоненты сырья, которые реагируют медленно, являются более термостабильными и образуют сферы мезофаз при более высоких температурах процесса термолиза. Сферы увеличиваются за счет вновь образующихся сфер мезофаз. В итоге образуется легко деформируемая мезофаза [51, 61, 63, 75].

Протекание процесса карбонизации изображено схематически на Рисунке 1.17.

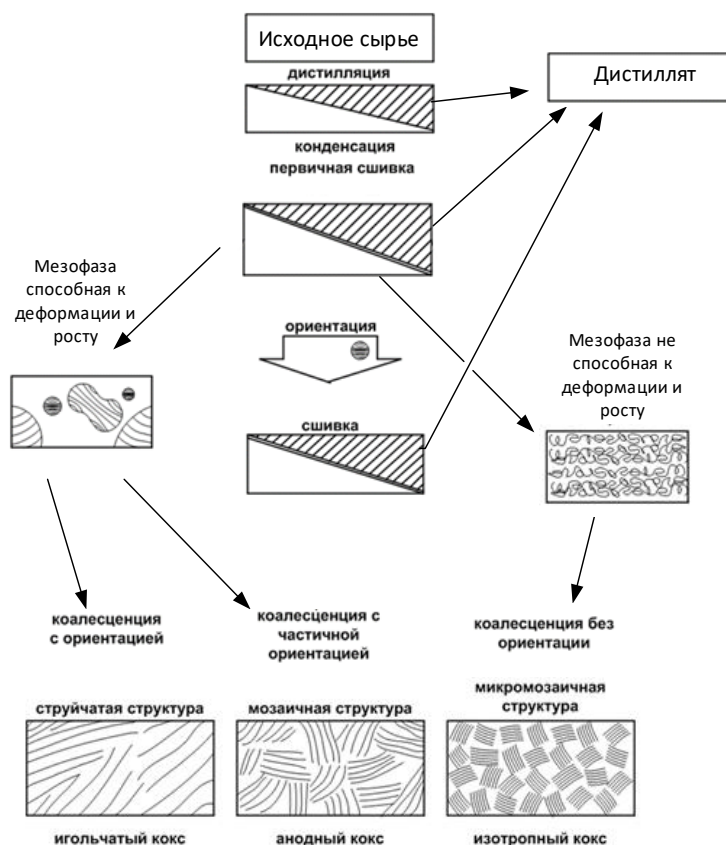


Рисунок 1.17 – Механизм получения коксов с различной структурой

1.5 Виды и характеристики сырья для получения игольчатого кокса

Для получения электрода для выплавки электростали необходимо правильно подобрать и подготовить сырье для получения игольчатого кокса. Это является важным этапом в выборе оптимального сырья, поскольку электрод должен выдерживать высокую нагрузку под действием тока в электродуговых печах [39, 58, 75-78].

Сырьем для производства игольчатого кокса служит [79, 80]:

- дистиллятный крекинг остаток;
- декантоиль (тяжелый газойль каталитического крекинга);
- тяжелая смола пиролиза от производства моноолефинов;
- пеки из каменноугольной смолы, которые очищены от хинолиннерастворимых компонентов.

В Таблице 1.8 приведены основные виды сырья, которые характеризуются низким содержанием серы, высоким содержанием ароматических углеводородов, высокой коксуемостью и низкой зольностью [81].

Таблица 1.7 - Свойства основных видов сырья для производства игольчатого кокса

Наименование показателей	Дистиллятный крекинг-остаток (ДКО)	Декантойль	Тяжелая смола пиролиза	Мягкий пек очищенной каменно-угольной смолы
1. Плотность, г/см ³	1,044-1,076	1,014- 1,044	1,044 - 1,085	1,17-1,28
2. Коксуемость, % масс.	15-20	3-4	15-20	20-35
3. Содержание серы, % масс.	0,4 - 0,6	0,3 - 0,6	0,1 -0,4	0,2-1,0
4. Содержание азота, % масс.	0,05 – 0,10	0,05-0,10	0,10-0,15	0,2- 1,0
5. Зольность, % масс.	менее 0,02	0,03-0,05	менее 0,01	менее 0,03
6. Содержание асфальтенов, % масс. (β -фракция, нерастворимые в C ₇)	10-20	1 -6	8- 18	10-20
7. Содержание α -фракции (нерастворимые в бензоле), % масс.	менее 0,2	—	—	0,2-1,0
8. Содержание α_1 -фракции (нерастворимые в хинолине), % масс.	—	—	—	0-0,2
9. Фракционный состав: - температура НК, °С - 50% перегоняется при, °С	320-350 430-460	280-350 400-450	240-280 300-350	220-280 460-490

Одним из способов анализа сырья является определение индивидуальных компонентов. Данный анализ является сложным, поскольку в условиях термообработки индивидуальные компоненты имеют различное поведение и при термическом крекинге эти углеводороды образуют различные промежуточные продукты, с образованием различных углеродных структур. На Рисунке 1.18 представлен Механизм образования промежуточных продуктов при карбонизации индивидуальных ароматических углеводородов.

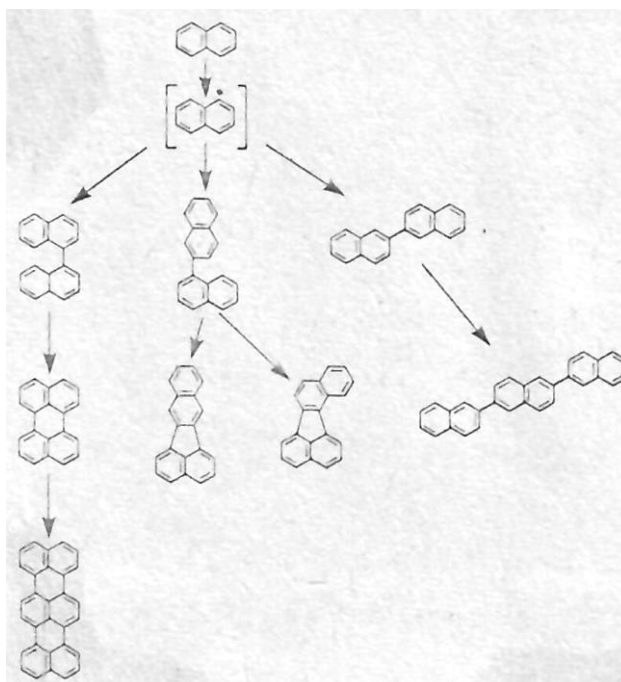


Рисунок 1.18 – Механизм образования промежуточных продуктов при карбонизации индивидуальных ароматических углеводородов [51, 75]

Сырье можно исследовать с помощью хроматографии (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии) путем разделения на углеводородные группы:

- парафино-нафтеновые;
- ароматические;
- смолы;
- асфальтены.

По данным ИК-спектров можно получить следующие характеристики:

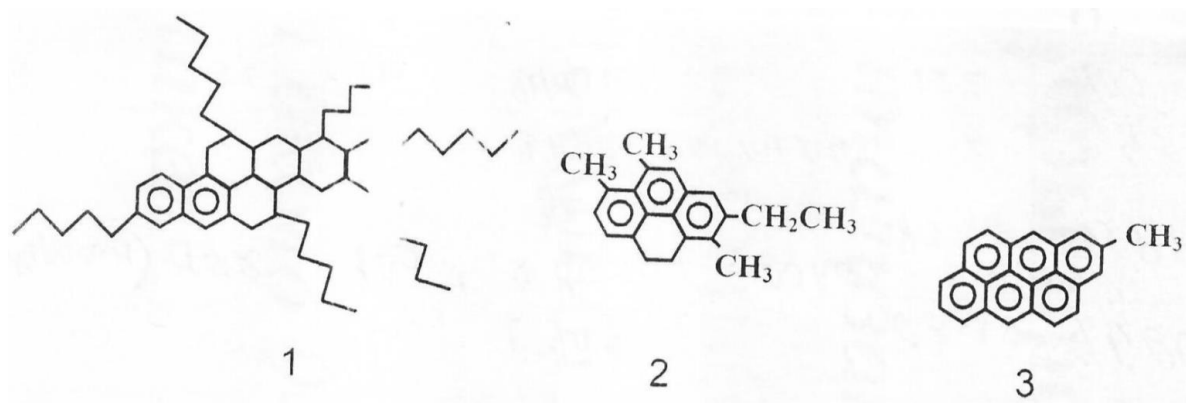
- 1) $H_{\text{нас}} / C_{\text{нас}}$ – отношение содержания водорода в парафиновых цепочках от общего содержания углерода в тех же цепочках;
- 2) $C_{\text{нас}} / C$ – доля атомов углерода в парафиновых цепочках от общего содержания углерода;
- 3) $C_{\text{наф}} / C$ – доля атомов углерода в нафтеновых кольцах от общего содержания углерода;
- 4) % CH_3 – содержание метильных групп в %.

Параметры $H_{\text{нас}} / C_{\text{нас}}$ и $\% \text{CH}_3$ позволяют оценить разветвленность парафиновых цепочек.

Величина $C_{\text{наф}} / C$ – отражает «парафинистость», $C_{\text{нас}} / C_{\text{наф}}$ – среднюю длину парафиновых цепочек и т.д.

При анализе нефтяных остатков с помощью ИК-спектров наибольшие затруднения вызывают проведение калибровки и определение коэффициента поглощения для определяемых групп. Кроме того, неизвестно, остается ли постоянным этот коэффициент для остатков различного происхождения.

Использование ЯМР-спектроскопии (^1H - или ^{13}C -) имеет две привлекательные особенности: позволяют сделать прямую и точную оценку «ароматичности», т.е. доли ароматических атомов углерода от общего количества, а также охарактеризовать нефтяную фракцию с позиции «средней молекулы», показанные на Рисунке 1.19.



1 – вакуумный остаток нефти; 2 – декантойль; 3 – пек каменноугольной смолы

Рисунок 1.19 – Структурные модели различных видов сырья коксования

Аналогичным образом были построены гипотетические структуры «средних молекул» нативных асфальтенов, выделяемых из различных нефтей, показанные на Рисунке 1.20.

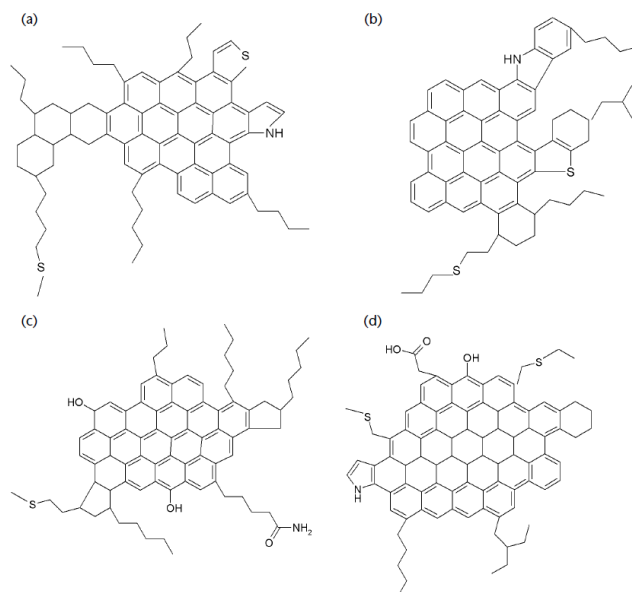


Рисунок 1.20 – Средняя структурная модель асфальтеновых фракций [82, 83]

Однако тяжелые нефтяные остатки не являются истинными растворами, а представляют собой сложную коллоидную систему, состоящую из дисперсной фазы (мицелл) и дисперсионной среды (мальтены). Мицелла состоит из ядра (асфальтенов), на котором сорбируются смолы и высокомолекулярные углеводороды мальтеновой фракции. Такая система находится в исходном состоянии в термодинамическом и кинетическом равновесии.

В ходе термоллиза высокомолекулярные углеводороды из мальтеновой и асфальтеновой фракций подвергаются крекингу с образованием низкомолекулярных углеводородов и новых асфальтенов. Тем самым нарушается термодинамическое равновесие системы, которая в некоторый момент становится нестабильной, в результате чего при превышении некоторой критической (пороговой) концентрации асфальтенов, последние выпадают в осадок с образованием кокса.

Учитывая сложности получения «единой» качественной характеристики исходного сырья коксования для получения игольчатого кокса, чаще всего используются установленные корреляционные

зависимости между достаточно общими и легко определяемыми характеристиками сырья и показателями качества кокса и графита.

Специалистами фирмы Сопосо установлена зависимость между индексом корреляции вторичного сырья коксования и коэффициентом термического расширения (КТР) получаемого из него нефтяного кокса [84]. По их представлениям, для получения игольчатого кокса с нормируемым КТР (не более $4 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$), вторичное сырье должно иметь ИК в пределах 95-130, как показано на Рисунке 1.21.

Индекс корреляции определяется по формуле:

$$\text{ИК} = \frac{48640}{t_{50\%} + 273} + 473,7 \cdot (p_4^{20} + 0,0036) - 456,8, \quad (1.6)$$

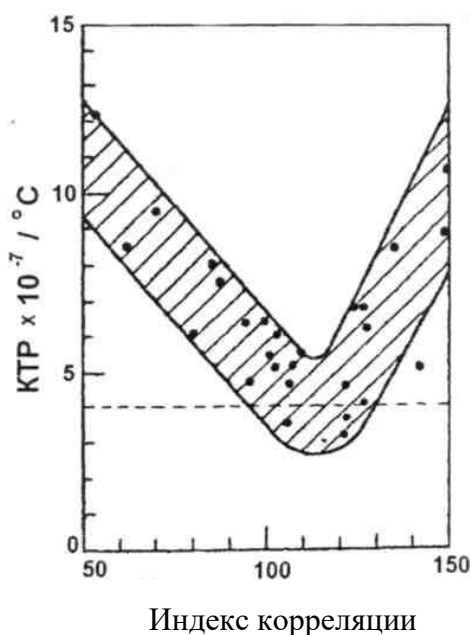


Рисунок 1.21 - Взаимосвязь между индексом корреляции сырья и КТР графитированных электродов

Одним из недостатков представленной зависимости является, во-первых, необходимость отбора и анализа вторичного сырья коксования, что, естественно, представляет определенные сложности, и, во-вторых, используется характеристика не исходного сырья, а его смеси с рисайклом, т.

е. в некотором смысле уже «исправленного». Характеристики первичного и вторичного сырья коксования могут существенно различаться в зависимости от технологических параметров процесса коксования, в т. ч. от используемого рисайкла.

На основе большого количества экспериментов, проведенных на пилотных установках при коксовании различных видов нефтяного сырья, авторами [85] установлена примерно аналогичная зависимость между «фактором качества» исходного сырья и основными эксплуатационными свойствами графитированных электродов: удельное электросопротивление (УЭС) и коэффициент термического расширения (КТР) (Рисунок 1.22).

«Фактор качества» определяется по формуле:

$$K_c = \frac{T_A}{C + A_c} \cdot 0,01M, \quad (1.7)$$

где T_A , C , A_c – соответственно, содержание тяжелых ароматических углеводородов, смол и асфальтенов, % масс.;

M – молекулярная масса.

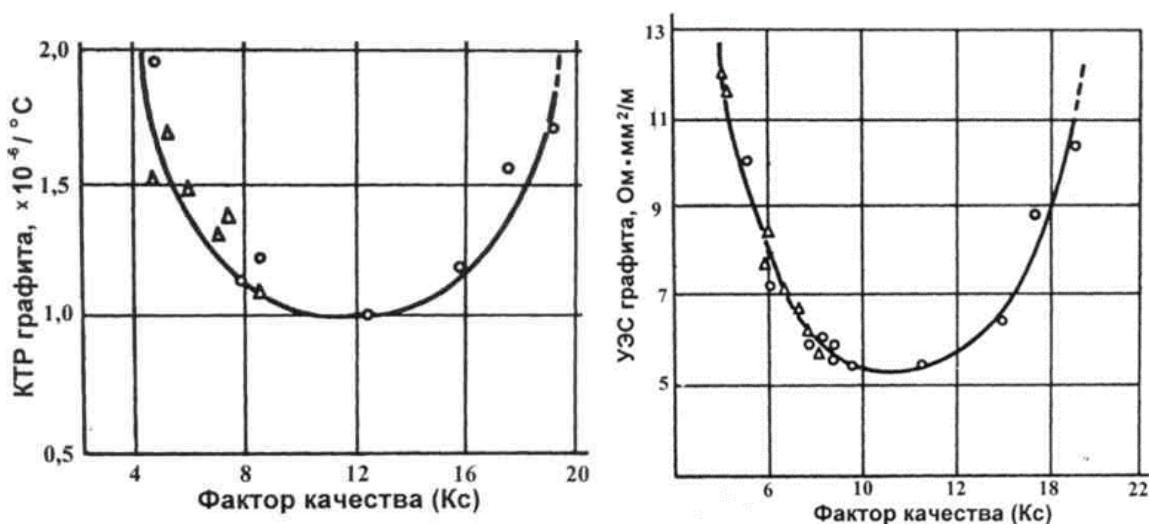


Рисунок 1.22 – Взаимосвязь между фактором качества сырья и УЭС и КТР

Как следует из представленных зависимостей, получение графитированных электродов с минимальными значениями УЭС и КТР возможно из сырья с K_c от 9 до 13.

Несмотря на достаточно большую условность представленных зависимостей, учитывая, что коксы из всех видов сырья получены в лабораторных условиях на пилотных установках (при строго фиксированных и контролируемых режимных параметрах), а графитированные электроды из этих коксов также получены в лабораторных условиях по одной и той же технологии, при условии организации постоянного производства игольчатого кокса имеется возможность планировать и разрабатывать мероприятия по оптимизации качества сырья для получения игольчатого кокса и, следовательно, графитированных электродов с высокими эксплуатационными характеристиками.

1.6 Влияние технологии и технологических параметров коксования на формирование анизотропной структуры нефтяных коксов

Улучшение структурной организации и эксплуатационных характеристик игольчатых коксов предполагает поиск и реализацию возможных технологических приемов, направленных на улучшение качественных характеристик исходного сырья коксования, оптимизацию технологических параметров, совершенствование технологии [86-89].

Сырье коксования для получения игольчатого кокса имеет различный углеводородный состав и физико-химические характеристики. Зная механизм и химизм каждого сырья, правильно подобрав оптимальные параметры технологического режима, например, температуру, давление, коэффициент рециркуляции, можно в итоге получить хорошую игольчатую структуру кокса [88].

Скорость протекания реакции крекинга с образованием газообразных и легкокипящих продуктов и поликонденсации с образованием кокса является определяющим параметром при выборе сырья коксования [90].

Были проведены исследования по коксованию в статических условиях при различных температурах, указанные на Рисунке 1.23 [74].

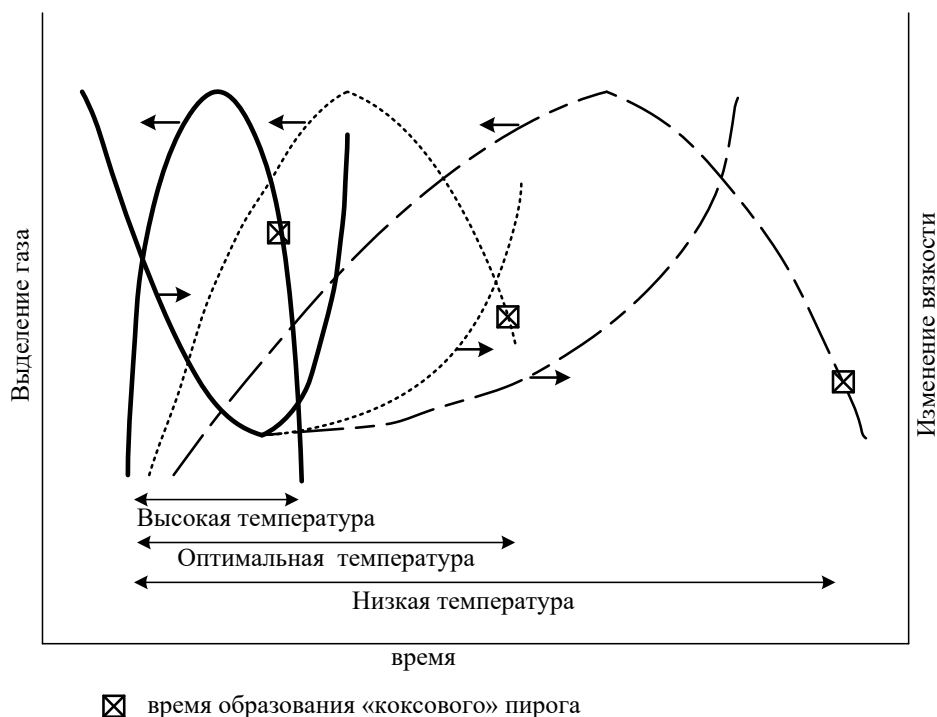


Рисунок 1.23 – Изменение вязкости и реакции крекинга при различных температурах

Если проводить коксование при высокой температуре, то время карбонизации сокращается, образуются больше маленьких сфер мезофаз, которые быстро теряют пластичность (возрастает вязкость), из-за чего мезофаза не вырастает до больших размеров для формирования игольчатого кокса. Также повышенное газообразование препятствует формированию качественной игольчатой структуры.

Протекание процесса при низких температурах сферы мезофазы способны вырастать до больших размеров, но из-за низкого газообразования

мезофазная матрица не сформирует ориентированную игольчатую структуру, т. е. кокс хоть и будет анизотропным, но структура будет менее вытянутой.

В Таблице 1.9 приведено влияние технологических факторов на КТР (коэффициент термического расширения) получаемого кокса в статических условиях, в Таблице 1.10 – влияние качества сырья на оптимальные условия карбонизации для получения игольчатого кокса.

Таблица 1.8 – Влияние технологических параметров процесса коксования на выход и качество игольчатого кокса [62]

Технологический параметр	Влияние на	
	выход кокса	качество кокса КТР
Увеличение давления в коксовой камере	повышается	переменное
Увеличение температуры в камере	снижается	переменное
Увеличение коэффициента рециркуляции	повышается	улучшается до максимума

Таблица 1.9 – Влияние качества сырья на оптимальные условия карбонизации

Сырье	Характеристика сырья		Оптимальные условия для улучшения анизотропии	
	реакционная способность	выделение газа при затвердевании	температура	давление
Малосернистый вакуумный остаток	высокая	высокое	высокая	высокое
Декантойль	средняя	среднее	средняя	среднее
Очищенная от хиналиннерастворимых каменноугольная смола	низкая	низкое	высокая	среднее

Таким образом, грамотно подобранные условия ведения процесса коксования для конкретного вида сырья определяют скорость химических превращений с формированием мезофазы, образованием газа и дистиллята (бензин, легкий газойль и тяжелый газойль), что способствует

формированию ориентированной структуры (анизотропной) до затвердевания мезофазы.

1.7 Влияние гидродинамических условий на формирование анизотропной структуры нефтяных коксов в коксовых камерах

Формирование ориентированной игольчатой структуры в промышленных коксовых камерах УЗК происходит за счет следующих факторов:

- за счет образующихся во время процесса карбонизации продуктов крекинга в виде газообразных и дистиллятных продуктов;
- за счет непрерывной подачи сырья в камеру коксования.

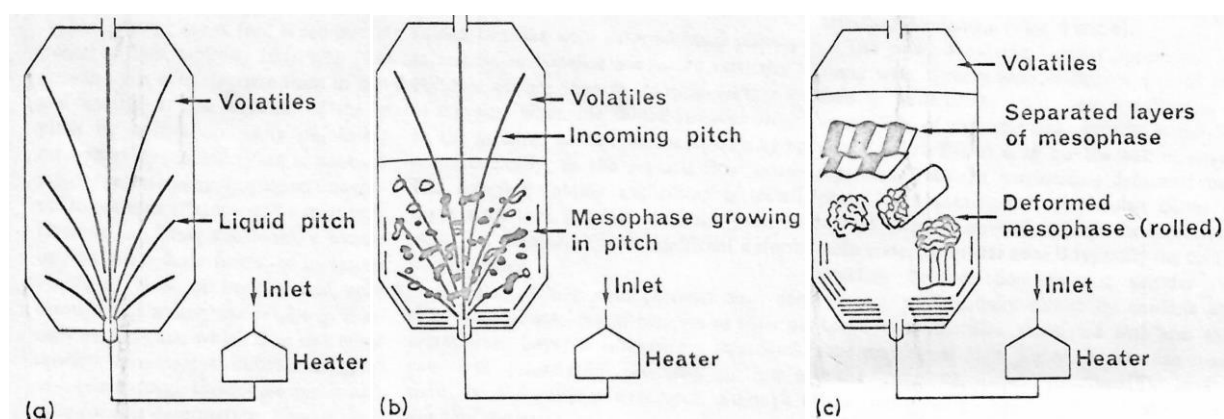


Рисунок 1.24 – Модель формирования игольчатого кокса в коксовой камере промышленной УЗК [91]

По мере заполнения реактора УЗК в ней проходят такие реакции, как крекинг, полимеризация, конденсация и образование твердой массы кокса. При постоянно поступающем парожидкостном свежем сырье выделяются газообразные и легкокипящие продукты, которые обеспечивают направленное движение коксующейся массы и формирование кокса высокоориентированной игольчатой структуры.

Улучшение структуры кокса было выявлено при сравнении образцов коксов, полученных на установках коксования в коксокубовых реакторах периодического действия, где коксование происходит в статических условиях, с образцами коксов из реакторов коксования в динамических условиях полупериодического действия.

Из Рисунка 1.25, видно, что коксы, полученные в кубовых реакторах (а) принципиально отличаются от коксов, полученных на установках замедленного коксования периодического действия (б), как по микроструктуре, так и по своим свойствам при высокотемпературной обработке при получении графита (Таблица 1.11).

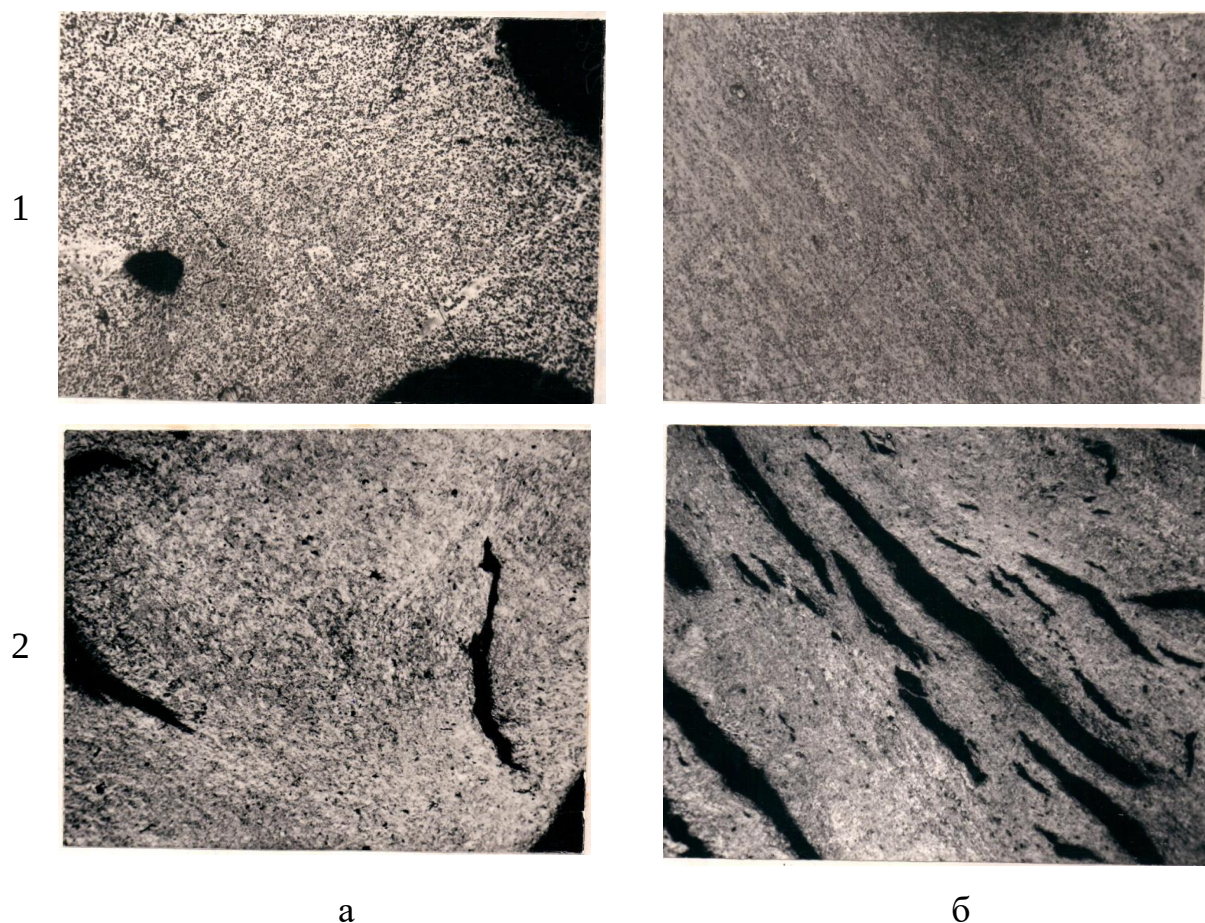


Рисунок 1.25 - Микроструктура сырых (1) и прокаленных (2) коксов из кубового реактора (а) и кокса из реактора УЗК (б)

Таблица 1.10 - Изменение свойств изотропных коксов при термообработке

Показатели	Температурный интервал термообработки или измерения (КТР), °С	Кокс	
		Кокс УЗК	Кокс кубовый
Потеря массы, % масс.	до 500	0,08	0,28
	до 900	5,26	4,13
	до 1300	5,27	4,89
Изменение объема, % об.	до 900	минус 20,6	минус 24,7
	до 1300	минус 22,3	минус 29,7
	1300-1500	плюс 0,18	минус 0,11
	1500-2500	плюс 0,29	минус 1,01
Коэффициент термического расширения ($\alpha \cdot 10^{-6}$ 1/град) коксов, термообработанных при: - 1300 °С - 2500 °С	20-200	1,5	3,05
	20-400	2,15	3,55
	20-200	0,9	2,6
	20-400	1,5	3,15
	20-600	1,9	3,5

От того, на какой высоте находится слой коксующейся массы и какая линейная скорость паров в камере коксования, могут возникнуть условия как благоприятные, так и плохие, мешающие созданию игольчатой структуры кокса с высоко ориентированной структурой.

Для количественного измерения гидродинамических условий в реакторе замедленного коксования был предложен так называемый гидродинамический фактор (Γ_ϕ), которое имеет выражение как отношение высоты слоя коксующейся массы к объему паров, удаляемых из реактора [92].

$$\Gamma_\phi = \frac{V_{жс}}{V_n} = \frac{\frac{H}{\tau \cdot 3600} \cdot F}{W_n \cdot F} = \frac{H}{\tau \cdot W_n \cdot 3600} \quad (1.8)$$

где $V_{жс}$ - секундный объем жидкой коксующейся массы, м³/сек.;

V_n - секундный объем паров в коксовой камере, м³/сек.;

τ - время заполнения коксовой камеры, час;

H – уровень кокса в камере, м;

W_n - линейная скорость паров в свободном сечении камеры, м/сек;

F - сечение коксовой камеры, м².

Из данного уравнения можно сделать вывод, что основным фактором для формирования игольчатой структуры является движение, которое создается с помощью непрерывной подачи сырья конкретного количества в реактор коксования. Поэтому при коксовании в кубах получается кокс с оценкой микроструктуры меньшей на 0,3 – 1,0 балла, по сравнению с коксом, полученным в реакторах УЗК.

С целью улучшения гидродинамический условий можно вводить инертный газ либо совместно с сырьем, либо при завершении коксования – подать инертный газ или водяной пар для получения кокса с более низким выходом летучих.

Существует метод получения высокоанизотропного игольчатого кокса с крупнозернистым КТР. Данный способ заключается в поддержании конкретной скорости удаления легкокипящих и газообразных продуктов коксования. Скорость удаления должна составлять не менее 0,09 м/сек. Это можно достичь следующими способами [92, 93, 94]:

- увеличением высоты коксовой камеры и, следовательно, повышением производительности с сохранением времени заполнения;
- сокращением времени заполнения за счет увеличения производительности;
- изменением ароматичности сырья.

Линейная скорость выделения летучих определяется по формуле:

$$V = F \cdot \left(1 - \frac{Y}{100}\right) \cdot \frac{T \cdot 3.29}{P \cdot M \cdot A}, \quad (1.9)$$

где V - номинальная скорость летучих продуктов коксования, фут/сек.;

F - скорость подачи сырья в камеру, г/сек;

Y – выход кокса, % масс.;

T – температура в камере коксования, °Ранкина;

P – давление, psig;

M – молекулярная масса летучих продуктов, т/г-моль;

A – площадь поперечного сечения камеры, дюйм²;

3,28 – переводной коэффициент.

1.8 Опыт промышленного производства игольчатого кокса на отечественных НПЗ

В 70-х годах началось углубленное изучение формирования нефтяного кокса при карбонизации различных видов сырья [30, 56, 57, 59, 77, 92, 95-106]. Выявлены последовательность формирования мезофазы, влияние технологических параметров (температура, давление, коэффициент рециркуляции, гидродинамические параметры) на структуру игольчатого кокса. Параллельно с исследованиями проводились и опытно-промышленные пробеги партий игольчатого кокса по различным технологиям с последующим изготовлением графитированных электродов.

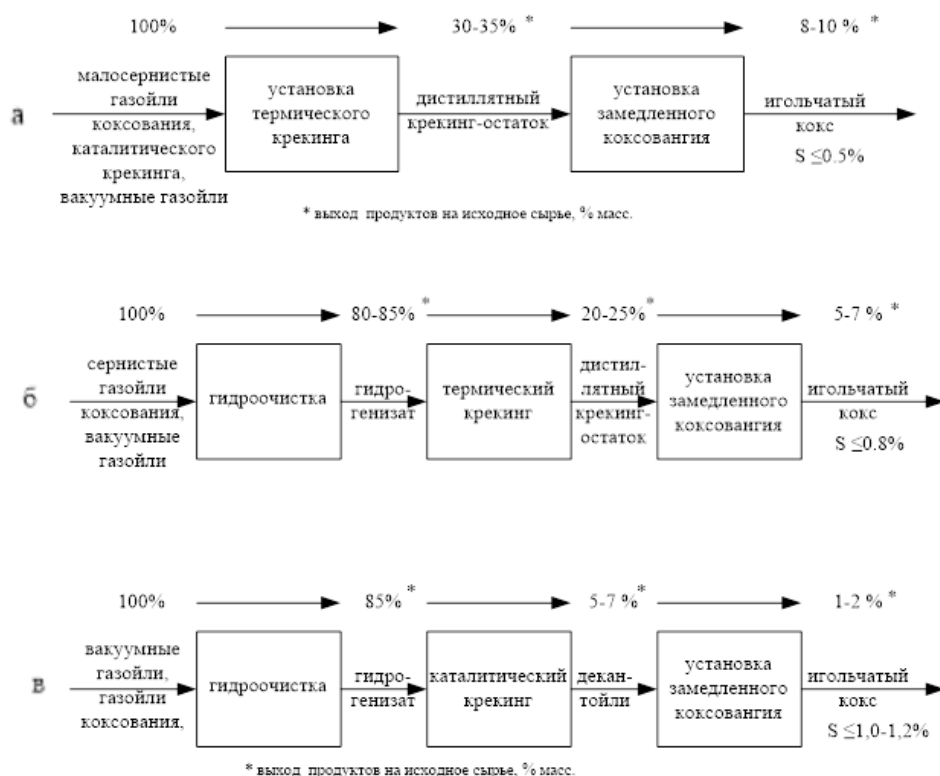


Рисунок 1.26 - Технологические схемы получения игольчатого кокса

Первые опытные пробеги были совершены по схеме (а) на Красноводском НПЗ (ныне – Туркменбашинский НПЗ), на котором имеются ресурсы в виде малосернистой нефти и необходимые технологические установки, которые показали обнадеживающие результаты. Поэтому в 80-х годах началось строительство дополнительных установок для данного комплекса (термокрекинга, коксования, прокалки) с целью организации масштабного (120 тыс. т/г) производства игольчатого кокса на КНПЗ. В 1998 году на Красноводском НПЗ была реконструирована одна из УЗК, в результате чего один блок установки был переведен на режим термического крекинга вторичных газойлевых фракций, а на втором блоке осуществлялось коксование полученного на первом блоке дистиллятного крекинг-остатка с получением игольчатого кокса промежуточного качества (по терминологии ГосНИИ ЭП). По данной схеме работали на протяжении 4-х лет. Результаты

испытаний коксов и изготовленных из них графитированных электродов показали, что они близки по качеству к импортным.

Таблица 1.11 – Годовая разбраковка электродных заготовок на основе разных видов коксов

Диаметр, мм	Кокс	Выход годных заготовок, % масс.			
		обжиг	графитация	мехобработка	сквозной
610	Импортный игольчатый	97,5	86,2	53,8	45,2
	Красноводский промежуточный	91,9	80,8	59,1	43,9
	Красноводский рядовой	86,7	86,5	62,3	46,7
555	Импортный игольчатый	88,9	88,2	89,7	70,3
	Красноводский промежуточный	98,8	93,8	72,8	67,5
	Красноводский рядовой	86,7	84,8	72,2	53,1
508	Импортный игольчатый	81,1	90,5	91,7	67,3
	Красноводский промежуточный	77,9	85,7	77,6	51,8

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

В ходе обзора литературных данных был описан механизм термических превращений при карбонизации тяжелых нефтяных остатков, приведены виды и характеристики сырья для получения анизотропного кокса, даны общие представления о формировании структуры коксов.

Для России анизотропный кокс является дефицитным продуктом, так как производство на данной территории полностью отсутствует в промышленных масштабах, а поставка данного продукта с других стран является в настоящее время затруднительной.

Для получения качественной электростали необходимы электроды, отвечающие требованиям для сталеплавления. Одним из важнейших параметров, соответствующих качественному электроду является коэффициент термического расширения, который характеризует прочность и хорошую электропроводность электрода при нагревании. Для создания такого электрода необходим игольчатый кокс качества SP с низким содержанием серы и высокоориентированной структурой.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования процесса замедленного коксования были взяты образцы декантоyleй и тяжелой смолы пиролиза с различных российских нефтеперерабатывающих заводов. Выбор объектов обусловлен высоким содержанием ароматических углеводородов, которые способны при условиях процесса замедленного коксования сформировать анизотропный кокс.

2.2 Стандартные методы исследования нефтепродуктов

Стандартные методы исследования нефтепродуктов – плотность, вязкость, фракционный состав, содержание серы, коксуемость, зольность, температура потери текучести и застывания.

По ГОСТ 3900-2022 определяется плотность нефтепродуктов с помощью ареометра. В исследуемый продукт опускают ареометр и далее по шкале прибора при температуре испытания определяют плотность и пересчитывают при температуре 20 °С [107].

По ГОСТ Р 53708-2009 определяется кинематическая вязкость, основная суть которого состоит в измерении времени истечения объема жидкого нефтепродукта под действием силы тяжести через стеклянный капиллярный вискозиметр [108].

Для определения фракционного состава по ГОСТ Р 50837.1-95, ASTM D 1160 осуществляется перегонка при эффективности разделения, отвечающей одной теоретической тарелке. Далее по полученным результатам строится кривая разгонки по температуре кипения и объему дистиллята [109, 110].

ГОСТ Р 51947-2002 и ASTM D 4294 дает методику определения серы в диапазоне 0,015-5,000%. Испытуемый образец устанавливается под рентгеновское излучение, далее измеряется энергия возбуждения полученных импульсов и сравнивается с сигналами калибровочных образцов. Для анализа требуются две группы калибровочных образцов [111, 112].

Коксуемость по ГОСТ 19932-99 и ISO 6615:1993 характеризует склонность нефтепродукта к коксообразованию. По данному методу определяется массовая доля коксового остатка по Конрадсону в диапазоне от 0,01% до 30%, который получается после выпаривания и пиролиза нелетучих нефтепродуктов, частично подвергающихся разложению в процессе перегонки [113, 114].

Определение зольности по ГОСТ 1461-75 заключается в сжигании испытуемого нефтепродукта до постоянной массы при температуре 775 ± 25 °C [115].

Температура потери текучести и застывания определяется по ГОСТ 20287-91, по которому анализируемый образец предварительно нагревают с последующим охлаждением с определенной скоростью до такой температуры, при которой образец застывает полностью [116].

Минимально низкая температура, при которой наблюдается текучесть продукта, называется температурой текучести.

2.3 Спектральные методы исследования

Для изучения исходного сырья карбонизации на предмет углеводородных групп и изменения их в процессе коксования, изучения формирования мезофазы и последующего превращения её в анизотропную структуру, используются следующие методы анализа [117, 118, 119, 120, 121]:

- инфракрасная спектроскопия;

- ультрафиолетовая спектроскопия.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектроскопия необходима для изучения степени ароматичности и строения ненасыщенной части углеводородных фракций, а также выявления присутствия алкильных и функциональных групп, например $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, двойных $\text{C}=\text{C}$ связей. Одной из преимуществ применения ИК-спектроскопии является возможность её применения на всех стадиях коксования сырья для изучения структуры, как жидких, так и твердых продуктов.

ИК спектры образца декантойля и остатка термополиконденсации регистрировали на ИК- Фурье-спектрометре ФТ-801 на приставке НПВО с алмазным кристаллом в среднем ИК-диапазоне частот от 500 до 4000 см^{-1} .

Измерения проводят в диапазонах, так называемых «отпечатков пальцев» - волновых чисел 3600-3200; 1900-1500; 1400-1300; 1160-800 см^{-1} [122].

После получения ИК-спектров нефтепродуктов проводят количественный анализ структурных показателей [123]: степень ароматичности, степень алифатичности, степень разветвленности.

Степень разветвлённости определяется по формуле:

$$\beta = \frac{D_{1380}}{D_{720}}, \quad (2.1)$$

Степень ароматичности относительно метиленовых групп парафиновых структур определяется по формуле:

$$\beta = \frac{D_{1600}}{D_{720}} \quad (2.2)$$

Степень алифатичности определяется по формуле:

$$\gamma = D_{720} + \frac{D_{1380}}{D_{1600}} \quad (2.3)$$

Ультрафиолетовая спектроскопия. С помощью электронной спектроскопии определяют ароматические углеводороды (нафталин, фенантрен, пирен и т. п.) в нефтяном сырье.

Исследование образцов производится методами оптической абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой области. Для регистрации спектров применялся спектрофотометр СФ 2000, позволяющий вести измерения в УФ и видимой областях. Запись спектров растворов производится в диапазоне от 280 до 600 нм в кюветах подобранной толщины от 1 до 10 мм. В канале сравнения - парная кювета с растворителем.

Подготовка образцов сырья проводится следующим образом:

1. Во взвешенную колбочку (лаб. стакан) берется навеска пробы 0,0100 – 0,0300 г.
2. В колбочку со взвешенной пробой приливается 30-40 мл толуола марки Х.Ч.
3. Требуемая концентрация растворов подбирается путем разбавления таким образом, чтобы максимум оптической плотности раствора был в пределах 2,0- 3,0 в диапазоне поглощения спектра от 280 нм до 600 нм.
4. После полного растворения продукта в толуоле находим концентрацию раствора в г/л:

$$c = (\text{навеска, г} \cdot 1 \text{ л}) / V_{\text{толуола}} \quad (2.4)$$

5. Если при регистрации спектра в диапазоне 280-600 нм значения $D_{\max}$ полученного раствора более 3,0, то проводится дополнительное разбавление раствора: во взвешенную чистую колбочку отбирают 1-2 мл раствора с известной концентрацией C_1 . Затем разбавляем растворителем до

оптимальной концентрации C_2^* . Для изученных образцов декантолей, ТСП и их смесей оптимальная концентрация лежит в пределах 0,098-0,150 г/л.

6. После фиксации концентрации, раствор наливается в предварительно промытую кварцевую кювету. В канале сравнения помещают парную кювету с чистым растворителем. На спектрофотометре фиксируется оптическая плотность D (безразмерная величина) на длинах волн $\lambda=280-600$ нм с шагом $\Delta\lambda=1$ нм.

Из теории спектров органических соединений следует, что характерное поглощение в длинноволновой области свыше 500 нм свидетельствует о преобладании структур с числом колец более 4. Поглощение, характерное для трехкольчатой ароматики типа фенантрена и антрацена, отмечается в области до 400 нм. В области свыше 400 нм наблюдается поглощение четырехкольчатых ПАУ ката-типа [124-128].

ИСО определяли численным интегрированием спектра в диапазоне 280-420 нм:

$$\theta_k = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_n k(\lambda, n) d\lambda dn, \quad (2.5)$$

где θ_k - интегральная сила осциллятора (ИСО), рассчитанная по коэффициентам поглощения (k) спектра, г·нм/(л·см);

λ_1 и λ_2 - верхняя и нижняя граница спектрального диапазона, нм;

n - количество пиков в спектре.

По значениям ИСО определяли ПИ и СЭ используя зависимости связывающие эти характеристики с логарифмическим молярным интегральным показателем поглощения θ_{lg} , являющимся по существу аналогом интегральной силой осцилляторов:

$$E = \alpha_1 + \alpha_2 \theta_{lg}, \quad (2.6)$$

где E — энергия граничных орбиталей, ПИ или СЭ, эВ;

α_1, α_2 — эмпирические коэффициенты, зависящие от типа орбитали, постоянные в данном ряду молекул (таблица 2.4), соответственно εB , $\varepsilon B \cdot \text{нм}^{-1}$;

θ_{lg} — логарифмической молярный интегральный показатель поглощения, нм:

$$\theta_{lg\varepsilon} = \int_{\lambda} Lg(\varepsilon(\lambda)) d\lambda, \quad (2.7)$$

где $\varepsilon(\lambda)$ — молярный коэффициент поглощения при длине волны λ , $10^1 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

λ - длины волн, определяющие границы спектра поглощения в УФ и (или) видимой областях, нм.

Интегральную функцию рассчитывают численно через площадь под кривой поглощения методом трапеций:

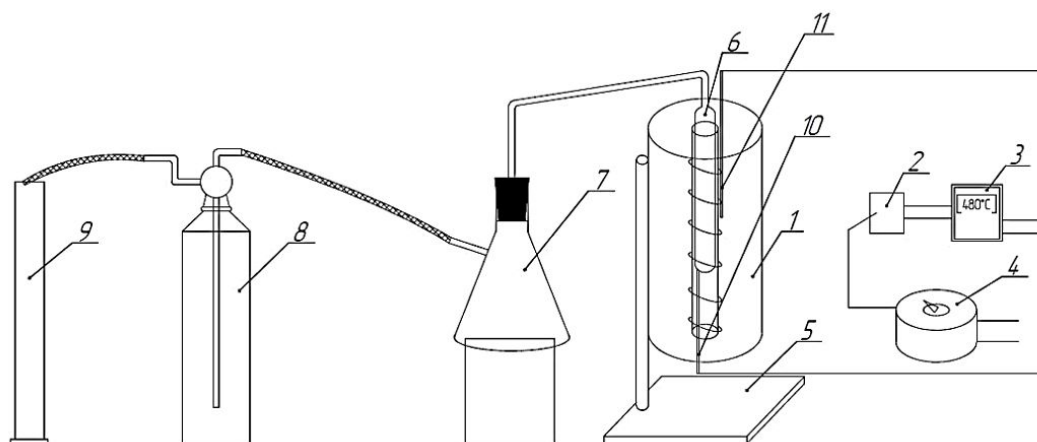
$$\theta_{lg} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_k} Lg \varepsilon(\lambda) d\lambda \approx \frac{\lambda_k - \lambda_0}{k} \left[\frac{Lg \varepsilon_0 + Lg \varepsilon_k}{2} + Lg \varepsilon_1 + \dots + Lg \varepsilon_{k-1} \right] \quad (2.8)$$

где λ_0, λ_k — границы спектра, нм;

k — число исследуемых точек спектра в области поглощения излучения.

2.4 Лабораторные и пилотные установки

На лабораторной ампульной установке осуществляется изучение мезофазного превращения сырья при коксовании, определение выхода и качества кокса, который образуется при карбонизации исходного сырья. Принципиальная схема ампульной установки показана на Рисунке 2.5.

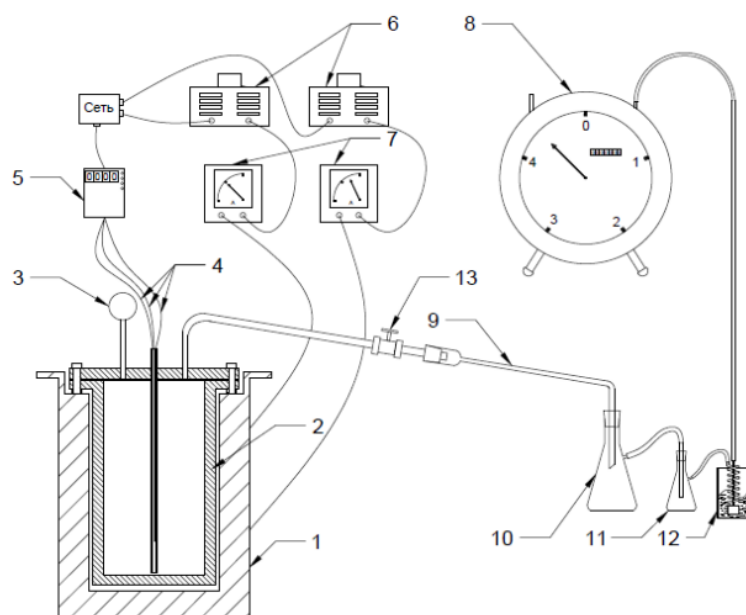


1 – печь коксования, 2 – реле переключатель, 3 – контролер регулировки температуры, 4 – понижающий трансформатор ЛАТР, 5 – кронштейн крепления печи, 6 – ампульный микрореактор, 7 – приемная колба, 8 – газометр, 9 – градуированный цилиндр, 10 – контролирующая термопара, 11 – регулирующая термопара

Рисунок 2.5 – Схема лабораторной установки коксования в кварцевом микрореакторе ампульного типа

Процедура эксперимента заключается в следующем. Стекланный реактор с загруженным сырьем (30–35 г) помещают в нагревательную печь, нагревают до необходимой температуры в течение 1,5 часов, а затем выдерживают при этой температуре необходимое время. После выдержки реактора в зоне реакции реактор вынимают из печи и охлаждают, затем реактор разбивают и из него извлекают остаток коксования, который используют для приготовления шлифов и изучения под микроскопом в поляризованном свете.

Для оценки качества получаемых продуктов (углеводородных фракций и кокса) используется пилотная установка периодического типа с разовой загрузкой сырья 1,4 кг, принципиальная схема которой приведена на Рисунке 2.6.



1- электрическая печь, 2 – емкость для сырья, 3 – манометр, 4 – термопары, 5 – регистратор температуры, 6 – латр, 7 – амперметр, 8 – газовый счетчик, 9 – холодильник, 10 – приемная колба, 11 – промежуточная колба, 12 – улавливатель жидкости, 13 - краник

Рисунок 2.6 – Принципиальная схема пилотной установки

В емкость загружается 1400 грамм сырья. Емкость плотно закрывается крышкой с помощью болтов. Для уплотнения используется прокладка между крышкой и емкостью. Процесс проходит под давлением 0,15 МПа. С помощью насоса через краник закачивается воздух, при этом следует убедиться в герметичности емкости.

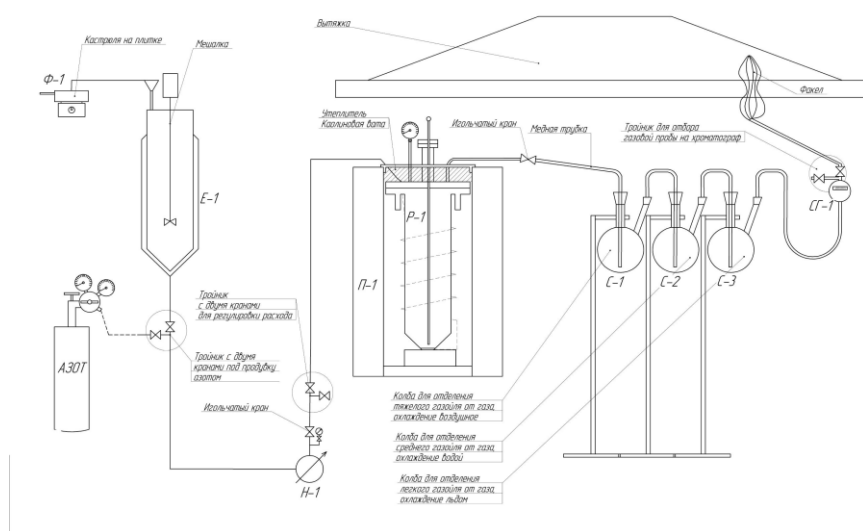
Далее емкость помещается в электрическую печь. Подключается к сети регистратор температуры. В “карман” у крышки помещаются 3 термопары, с помощью которых определяется температура сырья внизу, в середине и наверху емкости. Перед использованием каждую термопару необходимо проверить на работоспособность.

После краника последовательно присоединяют холодильник, приемную колбу, промежуточную колбу, улавливатель жидкости и газовый счетчик. Следуют убедиться, что вывод газа от газового счетчика направлен

в вытяжку. Убедившись в целостности конструкции пилотной лабораторной установки и подав необходимое напряжение с помощью латра, запускают процесс коксования,

В течение всего процесса коксования с помощью краника поддерживают давление в емкости 0,15 МПа. При достижении температуры низа 150 °С через каждые 5 минут записывают в рабочую тетрадь параметры режима: температуру сырья внизу, в середине и наверху емкости, показатели газового счетчика, уровень дистиллята в приемной колбе, давление на манометре. При достижении температуры низа 500 °С отключают напряжение, и после остывания емкости разгружают полученный кокс.

Эксперименты по коксованию декантоля в динамических условиях проводятся на опытной установке, принципиальная схема которой представлена на Рисунке 2.7.



Е-1 – сырьевая емкость; П-1 – нагревательная печь; Р-1 – реактор коксования;
С-1÷С-3 – приемники дистиллята; СГ-1 – счетчик газовый; Н-1 – сырьевой насос

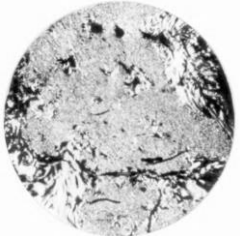
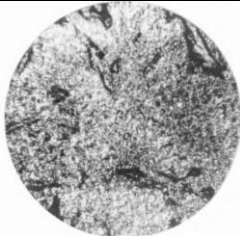
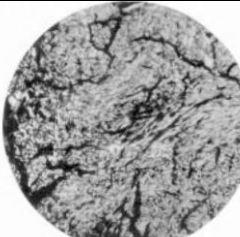
Рисунок 2.7 – Принципиальная схема пилотной установки коксования в динамических условиях

2.5 Метод оценки микроструктурной организации коксов

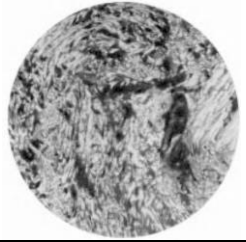
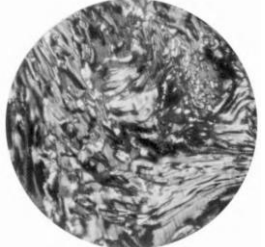
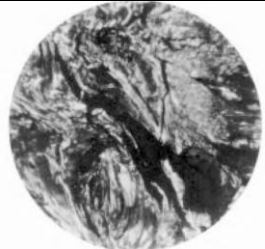
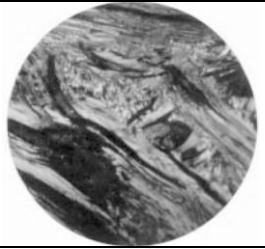
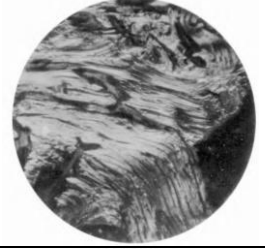
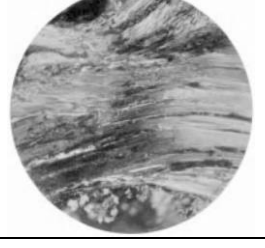
В Российской Федерации оценка микроструктуры коксов осуществляется по ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры» [40]. Исследования проводились на поляризационном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer. Изображение с микроскопа проецировалось на компьютер с программным обеспечением для съемки и обработки изображений анализируемых образцов.

Существует итоговая шкала микроструктур по которой осуществляют сопоставление микроструктуры исследуемых образцов кокса. Оценка микроструктуры в видимой области осуществляется в баллах по доминирующей структурной составляющей и также по средней величине, в которой может содержаться несколько структурных составляющих.

Таблица 2.4 – Градация структурных составляющих в нефтяных коксах

Балл	Характеристика структурных составляющих	Размер волокна, мкм	Структура
1	2	3	4
1	Изотропная (точечная), характеризуется однородной структурой с одновременным затуханием всех структурных элементов при скрещивании николей	Менее 3	
2	Весьма мелковолокнистая, характеризуется однородной структурой с существованием границ между структурными элементами	3 - 10	
3	Мелковолокнистая	10 - 15	

Продолжение Таблицы 2.4

4	Средневолокнистая	15 - 35	
5	Крупноволокнистая (лепестковая) без какой-либо ориентации структурных элементов	35 - 70	
6	Мелкоигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон, в поле зрения расположенных хаотически	70 - 200	
7	Среднеигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон	200 - 400	
8	Среднеигольчатая с большим размером волокон	400 - 600	
9	Крупноигольчатая с шириной волокон менее 3,0 мкм	Более 600	
10	Крупноигольчатая с шириной волокон более 3,0 мкм	Более 600	

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

Для исследования сырья коксования следует использовать стандартные методы исследования, а также методы ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и электронной феноменологической спектроскопии. Рассмотрены методики проведения процессов замедленного коксования на лабораторных и пилотных установках. Приведена методика оценка микроструктуры коксов.

ГЛАВА 3 АНАЛИЗ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНИЗОТРОПНОГО КОКСА С РАЗЛИЧНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

3.1 Оценка микроструктурной организации коксов потенциально пригодных видов сырья

Основным условием получения игольчатого кокса суперпремиального качества, пригодного для изготовления крупногабаритных графитированных электродов УНР, способных в электросталеплавильных печах выдерживать высокие токовые нагрузки, является квалифицированный подбор и подготовка исходного сырья коксования.

В качестве исходного сырья использовались декантойль (тяжелый газойль каталитического крекинга) и тяжелая смола пиролиза (ТСП) с различных российских НПЗ, а также их смеси в различных соотношениях (Таблица 3.1).

Декантойль имеет низкое содержание серы, большое количество ароматических углеводородов, незначительное количество асфальтенов и достаточно низкую коксуемость. Тяжелая смола пиролиза рассматривалась в смеси с декантойлем для увеличения сырьевых ресурсов. Исходные компоненты подвергались замедленному коксованию при одних и тех же условиях. Их характеристики приведены в Таблице 3.1, материальный баланс коксования исследуемых вариантов сырья и качество продуктов – в Таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Характеристики исходных компонентов

Наименование показателей	Декантоиль		Тяжелая смола пиролиза (ТСП)	Смеси декантоиля с ТСП (№ смеси)				
	I	II		Декантоиль I : ТСП			Декантоиль II : ТСП	
				90 : 10 (1)	70 : 30 (2)	50 : 50 (3)	90 : 10 (4)	70 : 30 (5)
1. Плотность, г/см³	1,0349	1,0779	1,0695	1,0413	1,0474	1,0538	1,0784	1,0763
2. Содержание серы, % масс.	0,15	0,12	0,14	0,15	0,13	0,11	0,20	0,17
3. Коксуемость, % масс.	3,6	2,95	10,8	4,1	5,4	6,7	3,5	4,8
4. Групповой углеводородный состав, % масс.:								
- парафино-нафтеновые углеводороды	22,3	16,1	4,5	15,8	13,8	10,7	9,9	9,2
- ароматические углеводороды, в т.ч.:	70,6	76,8	63,4	72,2	70,5	70,0	74,9	75,4
- легкие	2,3	2,0	1,3	1,4	1,5	1,2	0,5	1,2
- средние	6,2	2,9	7,8	6,7	5,5	4,1	2,5	2,2
- тяжелые	62,1	71,9	54,3	64,1	63,5	64,7	71,9	72,0
- смолы, в т.ч.:	6,1	6,5	16,9	8,9	12,2	14,6	13,7	13,0
- I	2,6	1,3	13,9	2,7	4,4	5,3	4,9	4,0
- II	3,5	5,2	3,0	6,2	7,8	9,3	8,8	9,1
- асфальтены	1,0	0,6	15,2	3,1	3,5	4,7	1,5	2,3
5. Вязкость кинематическая, сСт, при:								
- 50 °С	19,4	32,8	35,7	21,2	20,7	21,6	34,5	28,8
- 80 °С	6,6	8,9	11,7	7,2	7,1	7,5	9,4	8,6
6. Индекс корреляции (ИК)	114	131	129	115	118	119	131	130

Таблица 3.2 - Материальные балансы коксования и качество продуктов

Наименование показателей	Сырье							
	Декантоиль		Тяжелая смола пиролиза (ТСП)	№ смеси				
	I	II		1	2	3	4	5
Материальный баланс коксования								
Взято: сырье, % масс.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Получено, % масс.								
- жирный газ	5,7	5,9	4,7	5,8	5,0	5,7	6,0	8,7
- бензин (фр. НК-180 °С)	1,9	2,0	3,1	2,1	2,4	2,7	1,8	2,2
- легкий газойль (фр. 180-350 °С)	39,5	32,6	66,3	32,0	42,5	52,4	29,7	41,3
- тяжелый газойль (фр. >350 °С)	28,5	33,0	6,3	36,6	27,7	17,2	40,1	26,0
- кокс	24,4	25,0	19,6	23,5	22,4	22,0	22,4	21,9
Характеристика продуктов коксования								
Бензин (фр. НК-180 °С):								
- плотность ρ_4^{20}	0,7816	0,7630	0,8690	0,7841	0,8076	0,8268	0,7957	0,8070
- содержание серы, % масс.	0,01	0,01	0,10	0,05	0,07	0,08	0,04	0,08
Легкий газойль (фр. 180-350 °С):								
- плотность ρ_4^{20}	0,9989	0,9826	1,003	0,9679	0,9837	0,9967	1,0049	1,0073
- содержание серы, % масс.	0,13	0,38	0,05	0,11	0,075	0,08	0,20	0,15
Тяжелый газойль (фр. >350 °С)								
- плотность ρ_4^{20}	1,0810	1,1149	1,0550	1,0504	1,0589	1,0627	1,0950	1,0965
- содержание серы, % масс.	0,16	0,37	0,28	0,23	0,23	0,24	0,30	0,32
Кокс								
- содержание серы, % масс.	0,17	0,18	0,07	0,20	0,17	0,16	0,13	0,15
- оценка микроструктуры, балл	4,8	5,0	4,0	4,7	4,7	4,3	4,7	4,6

Как видно из Таблицы 3.2 при коксовании исходных декантоyleй выход кокса составляет более 24 % масс., несмотря на низкую коксуюемость (менее 5,7% масс.) и низкое содержание асфальтенов (менее 2,6% масс.). При термолизе декантоyleй, которые содержат более 70% ароматических углеводородов, происходит реакция поликонденсации с последующим образованием кокса.

При коксовании тяжелой смолы пиролиза, несмотря на высокую коксуюемость (10,8% масс.) и высокое содержание ароматических углеводородов (63,4% масс.), выход кокса значительно ниже (19,6% масс.), чем при коксовании декантоyleй.

На Рисунках 3.1-3.8 приведены типичные участки микроструктурных составляющих и оценка микроструктуры полученных коксов по ГОСТ 26132.

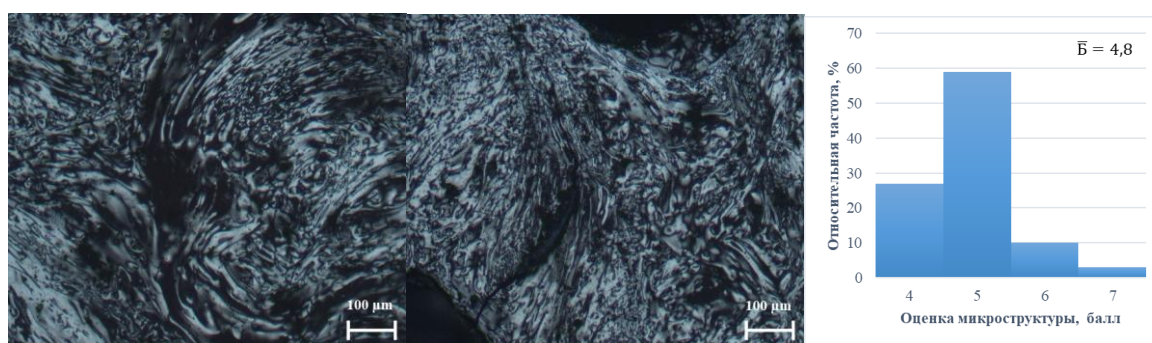


Рисунок 3.1 – Оценка микроструктуры и типичные участки микроструктурной организации кокса из декантоyleй I

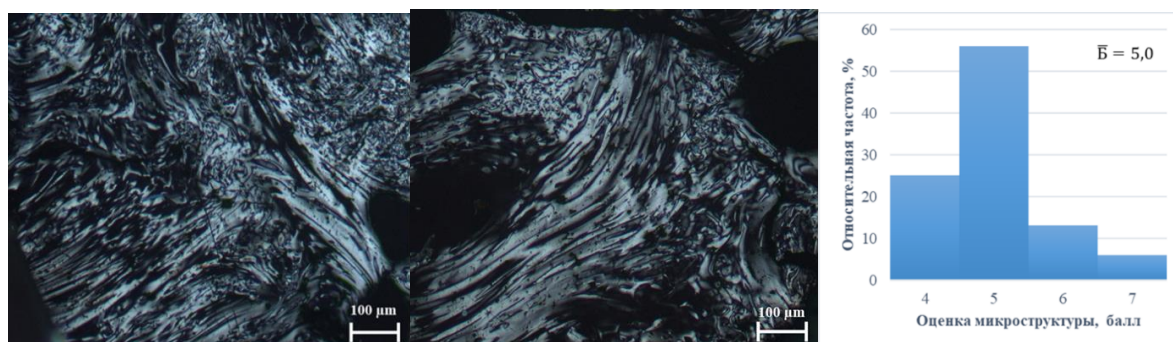


Рисунок 3.2 – Оценка микроструктуры и типичные участки микроструктурной организации кокса из декантоyleй II

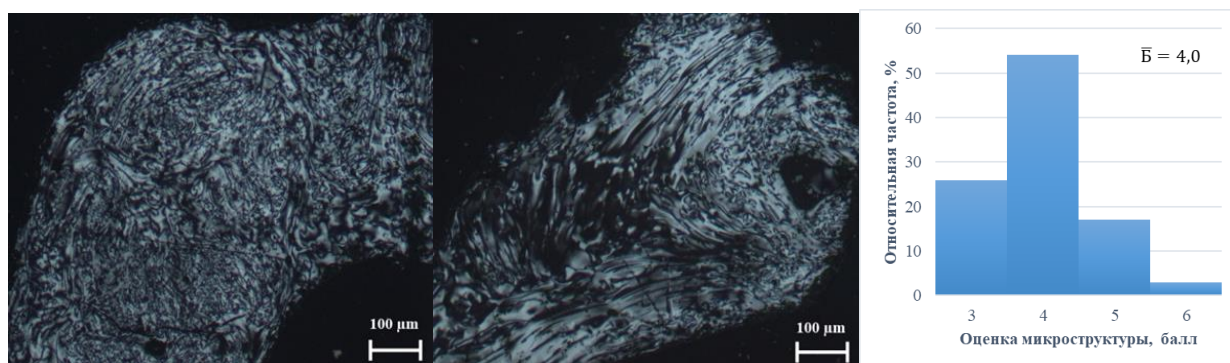


Рисунок 3.3 – Оценка микроструктуры и типичные участки
микроструктурной организации кокса из ТСП

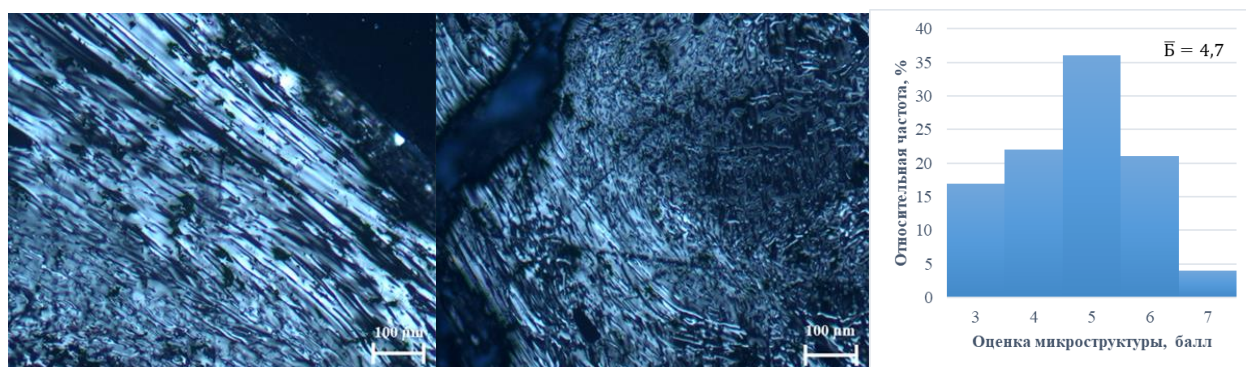


Рисунок 3.4 – Оценка микроструктуры и типичные участки
микроструктурной организации кокса из смеси декантоиль I + ТСП (90:10)

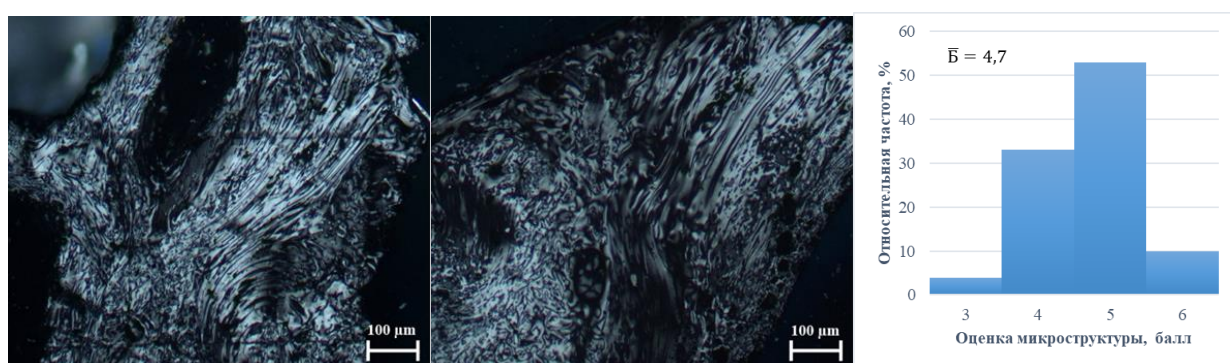


Рисунок 3.5 – Оценка микроструктуры и типичные участки
микроструктурной организации кокса из смеси декантоиль I + ТСП (70:30)

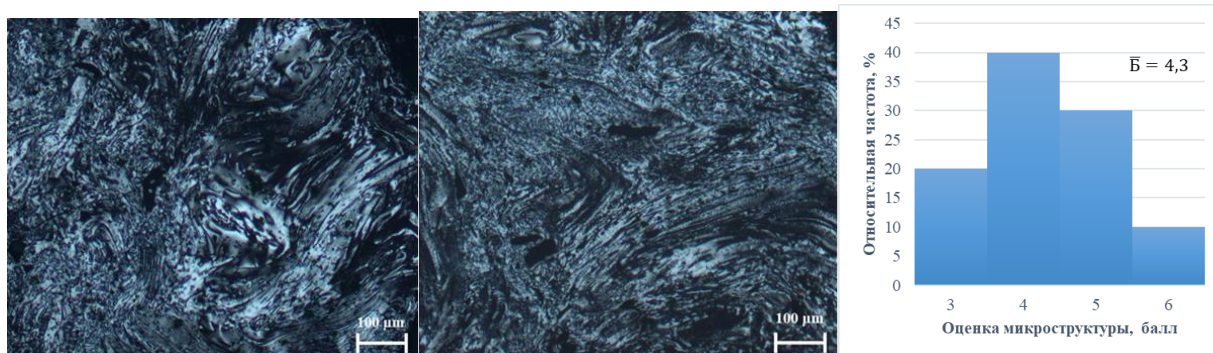


Рисунок 3.6 – Оценка микроструктуры и типичные участки микроструктурной организации кокса из смеси декантоиль I + ТСП (50:50)

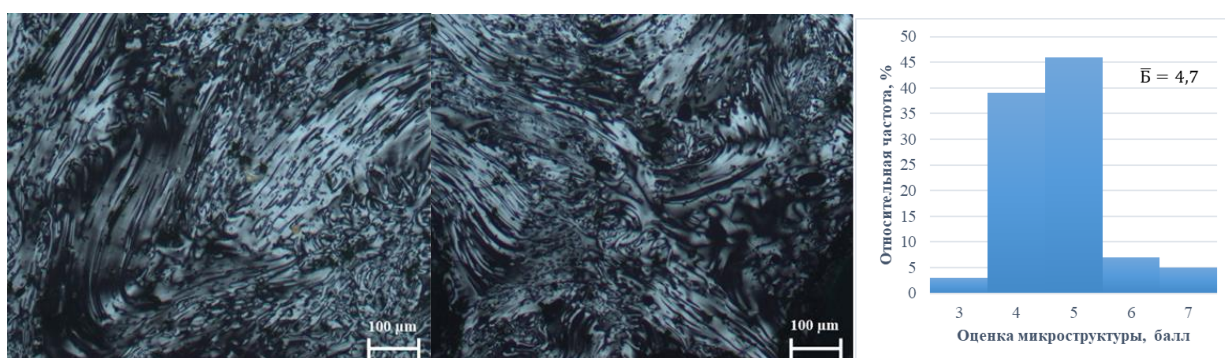


Рисунок 3.7 – Оценка микроструктуры и типичные участки микроструктурной организации кокса из смеси декантоиль II + ТСП (90:10)

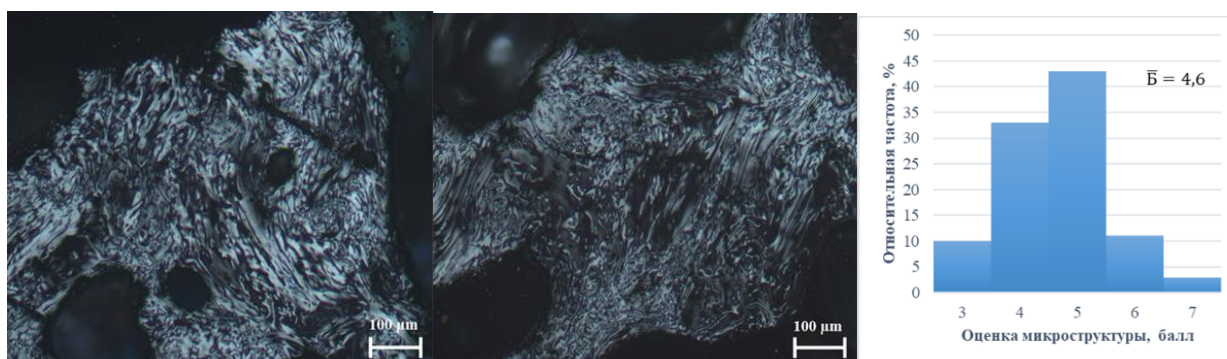


Рисунок 3.8 – Оценка микроструктуры и типичные участки микроструктурной организации кокса из смеси декантоиль II + ТСП (70:30)

Коксование исходной смолы пиролиза привело к получению практически бессернистого кокса ($S=0,07\%$ масс.) с оценкой микроструктуры 4,0 балла. Оценка микроструктуры коксов, полученных из декантоyleй, находится в интервале 4,8-5,0 балла.

Поскольку кокс, полученный из тяжелой смолы пиролиза, имеет низкую оценку микроструктуры, был рассмотрен вариант использования данного сырья в смеси с декантоyleм.

Для получения кокса с высокой структурной организацией опытным путем было подобрано сырье из смеси декантоyleя с тяжелой смолой пиролиза при соотношении компонентов 70:30 [129].

3.2 Изучение оценки потенциально пригодных видов сырья методом электронной феноменологической спектроскопии

Стандартные методы оценки качественных характеристик нефтяного сырья (плотность, коксуемость, элементный и групповой углеводородный состав) с проведением коксования на пилотных установках коксования и оценкой микроструктуры коксов являются трудоемкими и длительными.

С целью упрощения оценки потенциально пригодных видов сырья коксования для получения анизотропного кокса была разработана корреляционная зависимость между оценкой микроструктуры кокса и интегральной силой осциллятора, определяемой по спектрам углеводородно-группового состава сырья. Оценка микроструктуры кокса заключается в следующем.

Различные виды исходного сырья подвергают замедленному коксованию при одних и тех же условиях с получением анизотропных коксов. Затем для полученных коксов определяют микроструктуру в баллах по ГОСТ 26132. Для каждого сырья путем электронной феноменологической спектроскопии измеряют оптическую плотность поглощения раствора сырья

в органическом ароматическом растворителе в видимой области спектра поглощения (420-600 нм) и рассчитывают интегральную силу осциллятора (ИСО) в указанной области спектра поглощения. Спектры показаны в Приложении А (Рисунки А1 и А2).

Спектр регистрируется в координатах: оптическая плотность (D) – длина волны (λ). Интегральную силу осциллятора (ИСО) для каждого вида сырья коксования рассчитывается по формуле трапеции:

$$\text{ИСО} = \int_{420}^{600} D(\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left(\sum_{420}^{600} D(\lambda) + \frac{D(\lambda_{420}) + D(\lambda_{600})}{2} \right), \quad (3.1)$$

где $D(\lambda)$ – оптическая плотность поглощения растворов сырья,

ИСО – интегральная сила осциллятора, нм,

λ - длина волны, нм,

$\Delta\lambda$ - шаг регистрации спектра, нм

Ниже представлен пример определения ИСО для образца декантойль I и ТСП в соотношении 90:10 при концентрации $c=0,110$ г/л, шаг спектра $\Delta\lambda=1$ нм. Спектр и его значения для смеси указаны в Приложении А (Рисунок А3 и Таблица А1).

$$\begin{aligned} \text{ИСО} &= \left(\sum_{420}^{600} (0,1551 + 0,1509 + \dots + 0,0017 + 0,0019) + \frac{0,1551 + 0,0019}{2} \right) \cdot \\ &\cdot 1 = 6,6295 \end{aligned}$$

Таким образом определяют ИСО для всех остальных анализируемых образцов. Результаты приведены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 - ИСО для каждого вида сырья и оценка микроструктуры полученных коксов

Сырье	Значения ИСО (θ_D 420-600 нм)	Оценка микроструктуры коксов, баллы
Декантойль I	4,5432	4,8
Декантойль II	4,6341	5,0
ТСП	11,5237	4,0
Декантойль I+ТСП (90:10)	6,6295	4,7
Декантойль I+ТСП (70:30)	8,7278	4,7
Декантойль I+ТСП (50:50)	7,6964	4,3
Декантойль II+ТСП (90:10)	6,1052	4,7
Декантойль II+ТСП (70:30)	6,8264	4,6

По данным ИСО всех взятых видов сырья и оценке микроструктуры полученных из них коксов, строят график зависимости (Рисунок 3.9).

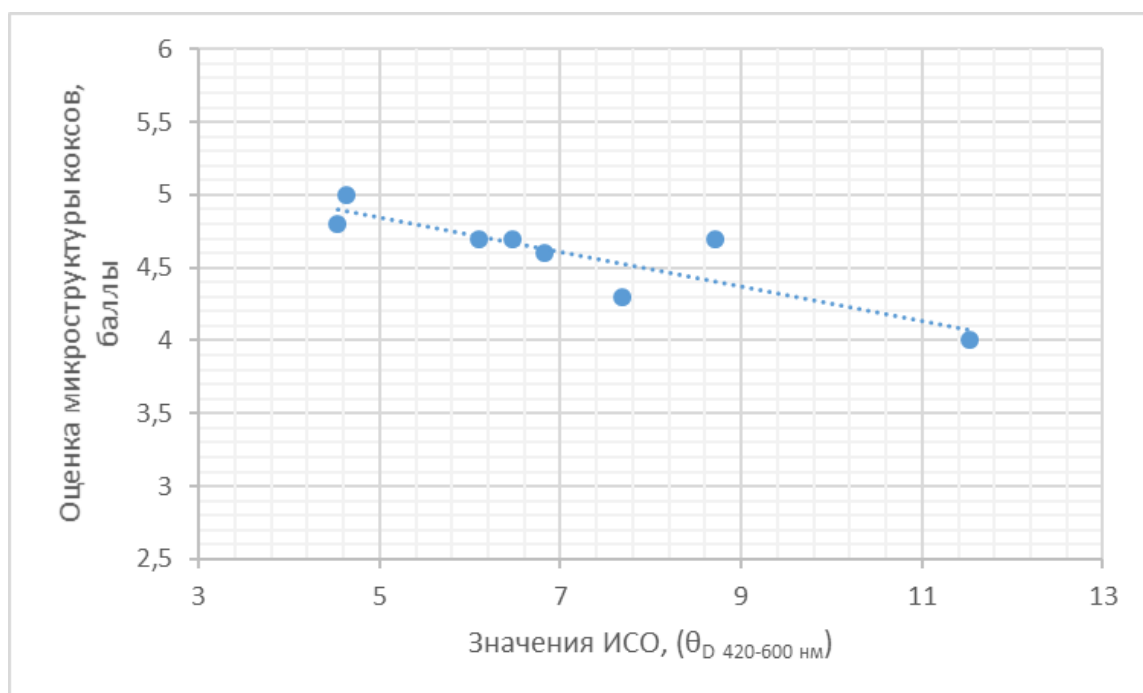


Рисунок 3.9 - Зависимость микроструктуры кокса в баллах от ИСО сырья

Таким образом, в результате изучения оценки потенциально пригодных видов сырья методом электронной феноменологической спектроскопии

выявлено, что достаточно определить оптическую плотность поглощения сырья в толуоле в видимой области поглощения спектров, по формуле (3.1) рассчитать ИСО и, используя графическую зависимость (Рисунок 3.9), определить значение микроструктуры кокса в баллах [130].

3.3 Исследование процесса карбонизации декантоля

Были проведены эксперименты по коксованию узких фракций декантоля II в микроампульной установке при одинаковом технологическом режиме: температуре - 480 °С и времени - 5 часов.

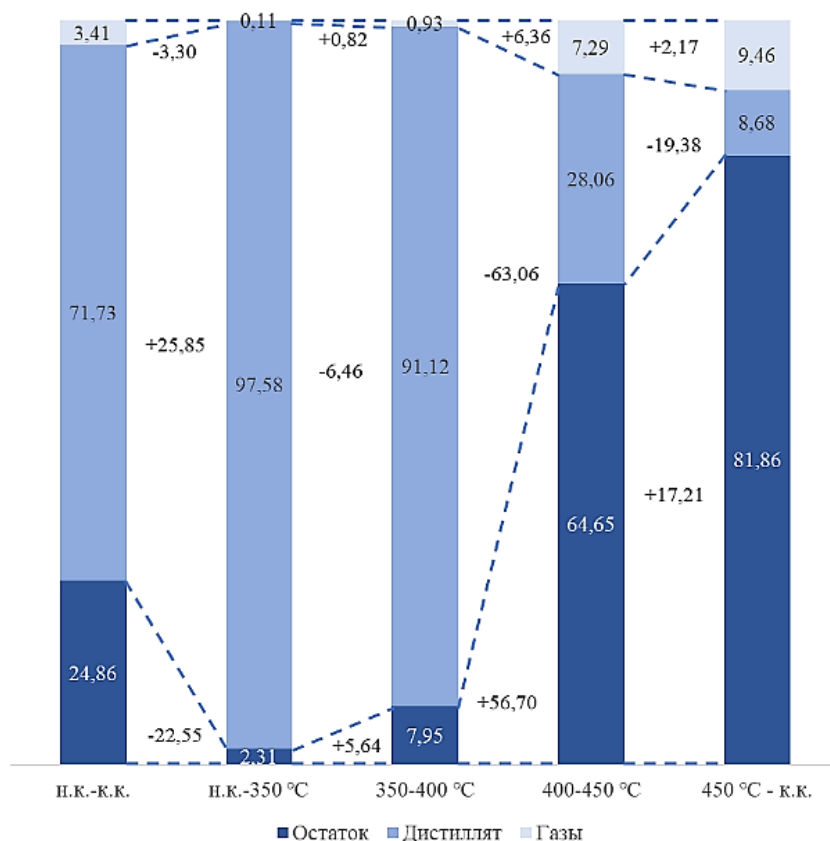


Рисунок 3.10 – Изменение материального баланса при коксовании узких фракций

Как видно из Рисунка 3.10, при коксовании легкокипящих фракций (НК-350 и фр. 350-400 °С) почти не образуется кокс, поскольку данные

фракции практически не участвуют в процессе коксообразования, а испаряются при данной температуре процесса и направляются в ректификационную колонну. Основными фракциями, определяющими выход и структурную организацию получаемого из декантойля кокса, являются фракции, выкипающие выше 400 °С. Суммарный выход кокса (23,26% масс.) при коксовании отдельных фракций исходного декантойля приблизительно равен выходу кокса (24,86% масс.) при коксовании исходного декантойля.

ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 3

1. Разработан метод оценки потенциально пригодного сырья коксования с использованием зависимости оценки микроструктуры кокса от интегральной силы осциллятора (ИСО), определяемой по спектрам углеводородно-группового состава сырья.

2. Установлено, что основными фракциями, определяющими выход и структурную организацию получаемого кокса, являются фракции, выкипающие выше 400 °С.

3. Определено, что для получения анизотропного кокса тяжелая смола пиролиза может быть использована в качестве компонента сырья в смеси с декантойлем в количестве до 30% масс. на смесь.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРИ КОКСОВАНИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМОГО КОКСА

4.1 Влияние технологических условий на микроструктуру кокса

В данном разделе изучалось влияние изменения технологических условий коксования, таких как температура, давление и производительность, на микроструктуру получаемого кокса из декантойля, характеристика которого приведена в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Характеристика декантойля

Наименование показателей	Метод анализа	Исходный декантойль
1. Плотность, г/см ³	ГОСТ 3900	1,0433
2. Содержание серы, % масс.	ISO 8754 ASTM D 4294 ГОСТ 51947	0,121
3. Коксуемость, % масс.	ГОСТ 19932	5,80
4. Содержание мехпримесей, % масс.	ГОСТ 6370	0,09
5. Кинематическая вязкость, сСт	ГОСТ 33	
- при 20 °С		210,17
- при 50 °С		24,62
- при 80 °С		4,90
6. Групповой углеводородный состав, % масс.	Хроматографический метода №520541	
- парафино-нафтеновые углеводороды		19,9
- ароматические углеводороды, в т.ч.:		72,9
легкие		0,5
средние		4,1
тяжелые		68,3
- смолы, в т.ч.:		5,7
смолы I		2,1
смолы II		3,6
- асфальтены		1,5

Эксперименты по коксованию декантойля проводились на пилотной проточной установке при температуре на входе в камеру коксования -

500-505 °С, давлении - 0,3-0,4 МПа, производительности - 1,3-1,5 л/час и времени коксования - 3 часа. Материальный баланс коксования декантоя и качество полученных продуктов приведены в Таблице 4.2 и 4.3.

Таблица 4.2 - Материальный баланс коксования декантоя на пилотной проточной установке и качество получаемых продуктов (при температуре 500 °С, давлении - 0,3 МПа, производительности - 1,3 л/час)

Наименование	Условия коксования		
	Выход, % масс.	$(\rho)_{20}^4$	S
<u>Взято:</u>			
- сырье, % масс.	100,0	1,0433	0,121
<u>Получено:</u>			
- углеводородный газ	6,1	-	-
- бензин (фр. нк-180 °С)	1,9	0,7825	0,011
- легкий газойль (фр.180-350 °С)	48,9	0,9746	0,091
- тяжелый газойль (фр. выше 350 °С)	20,0	1,0705	0,194
- кокс	23,1	2,128	0,16
Оценка микроструктуры кокса, балл	4,9		
Итого	100,0		

Оценка микроструктуры полученных из декантоя коксов в данной работе осуществлялась по ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры» по доминирующей структурной составляющей и по средней величине при наличии нескольких структурных составляющих (Рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 – Распределение структурных составляющих в коксе из исходного декантоя и оценка микроструктуры кокса (при температуре 500 °С, давлении - 0,3 МПа, производительности - 1,3 л/час)

Таблица 4.3 – Материальный баланс коксования декантояля на пилотной установке при изменении параметров технологического режима

Наименование	Сырье коксования		
	Исходный декантояль		
	Условия коксования		
	Т-505°С* Р-0,3 МПа Q -1,3 л/час	Т-500°С Р-0,4 МПа Q -1,3 л/час	Т-500°С Р-0,3 МПа Q -1,5 л/час
Взято, % масс.:			
- сырье	100,0	100,0	100,0
Получено, % масс.:			
- углеводородный газ	6,7	6,5	6,0
- бензин (фр. НК-180 °С)	2,3	2,7	2,0
- легкий газойль (фр. 180-350 °С)	50,0	48,2	46,8
- тяжелый газойль (фр. >350 °С)	18,3	17,8	22,4
- кокс	22,7	24,8	22,8
Оценка микроструктуры кокса, балл	5,2	4,8	5,2
Механическая прочность, МПа	4,7	4,1	4,4
Итого	100,0	100,0	100,0
*Т- температура, Р –давление, Q – производительность.			

Эксперименты (Таблица 4.2 и 4.3) показывают, что при повышении температуры коксования на входе в камеру коксования выход кокса уменьшается, а оценка микроструктуры несколько увеличивается с 4,9 до 5,2 балла.

При увеличении давления выход кокса увеличивается, однако при этом оценка микроструктуры в баллах снижается с 4,9 до 4,8 баллов.

При повышении производительности установки с 1,3 до 1,5 л/час выход кокса уменьшается, а оценка микроструктуры улучшается до 5,2 балла.

На Рисунке 4.2 приведена оценка микроструктуры полученных коксов при различных условиях коксования декантояля: а) при температуре 505 °С, давлении 0,3 МПа, производительности 1,3 л/час; б) при температуре 500 °С, давлении 0,4 МПа, производительности 1,3 л/час; в) при температуре 500 °С, давлении 0,3 МПа, производительности 1,5 л/час.

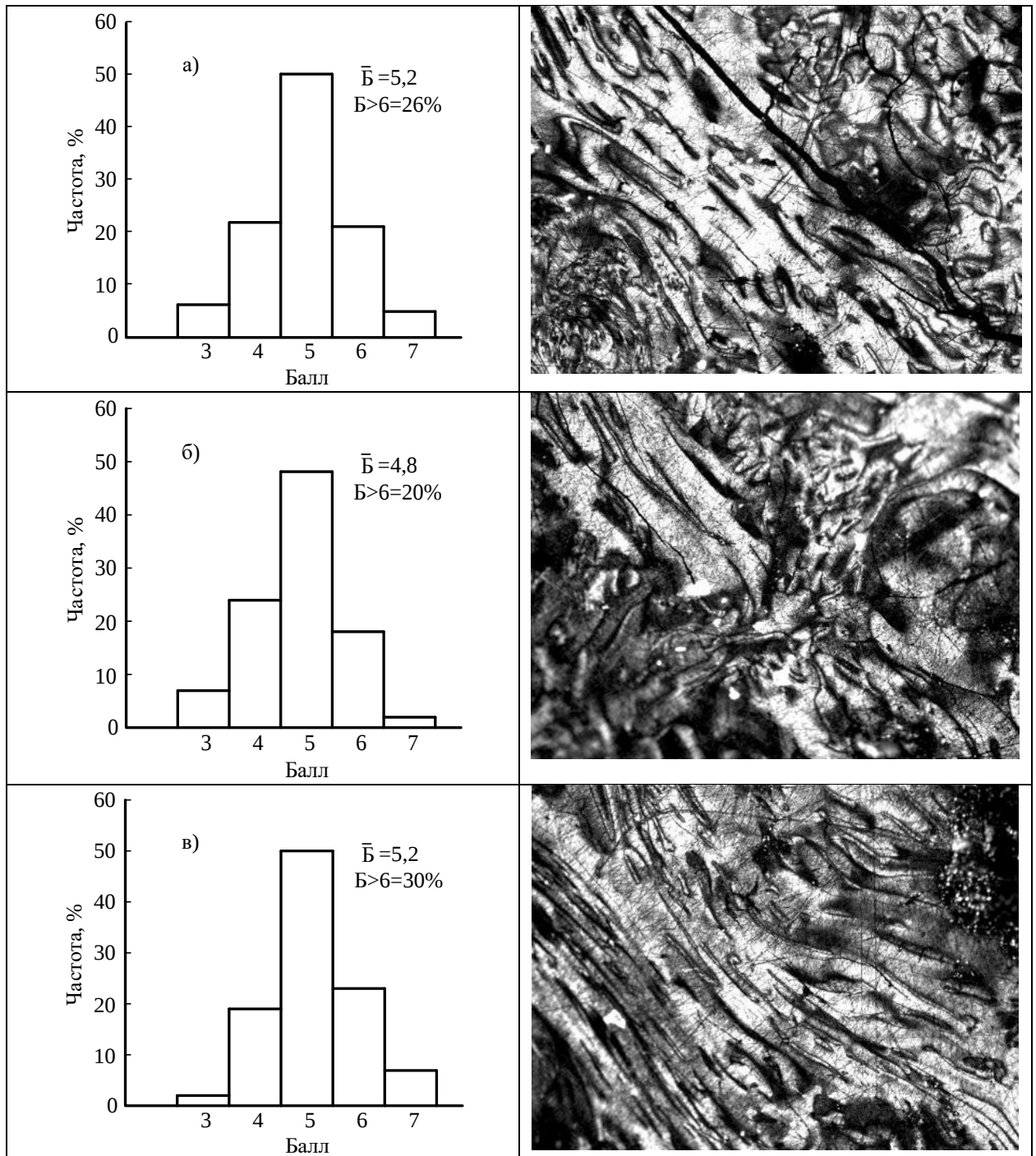


Рисунок 4.2 – Оценка микроструктуры в баллах и фото микрошлифов коксов из исходного декантояля при изменении температуры (а), давления (б) и производительности (в) на проточной пилотной установке

4.2 Влияние гидродинамических условий на микроструктуру кокса

Химизм протекающих реакций при карбонизации сырья, скорость и динамика, выделяющихся из слоя коксующейся массы продуктов коксования, изменение вязкостных характеристик карбонизируемой массы, направленное движение потока сырья, непрерывно подаваемого камеру коксования, создают определенную гидродинамическую обстановку [131]. Направленное движение газожидкостного потока в коксовой камере промышленной УЗК создается за счет двух факторов: за счет образования и выделения из слоя коксующейся массы продуктов коксования и за счет направленной подачи сырья коксования. С учетом этого для улучшения структурной организации коксов предлагаются следующие технологические приемы:

- подача инертного продукта в течение всего цикла коксования вместе с сырьем;
- продувка кокса инертным продуктом с температурой нагрева большей или равной температуре поступающего сырья в коксовую камеру после ее отключения от сырьевого потока.

Эти технологические приемы используются для улучшения конкретных свойств анизотропного кокса:

- уменьшения выхода летучих веществ в коксе, увеличения его механической прочности и, как следствие, улучшения гранулометрического состава;
- улучшения степени анизотропности кокса и, соответственно, снижения коэффициента термического расширения.

Влияние указанных технологических приемов на материальный баланс и качество получаемого анизотропного кокса были изучены при проведении экспериментов по коксованию на пилотной установке проточного типа того же декантойля, характеристика которого приведена в Таблице 4.1.

Коксование проводилось при температуре сырья на входе в камеру коксования 500 °С, давлении 0,4 МПа и производительности по сырью 1,3 л/час. В качестве инертного продукта использован азот, который в одном случае подавался в течение всего цикла коксования вместе с сырьем, в количестве 600 л/час, в другом – азот подавался после прекращения подачи сырья в количестве 600 л/час. Результаты экспериментов приведены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты экспериментов по коксованию декантойля с подачей инертного продукта в камеру коксования

Наименование показателей	Подача инертного продукта после прекращения подачи сырья	Подача инертного продукта в течение всего цикла коксования вместе с сырьем
<u>Материальный баланс</u>		
Взято, % масс.:		
- сырье	100,0	100,0
Получено, % масс.:		
-углеводородный газ	9,3	8,8
- фракция НК-180	2,5	0,8
- фракция 180-350 °С	45,1	30,0
- фракция выше 350 °С	19,6	37,6
- кокс	23,5	22,8
<u>Характеристика кокса</u>		
Оценка микроструктуры, балл	5,0	5,1
Содержание серы, % масс.	0,17	0,14

Эксперименты показывают, что технологические приемы направленного воздействия на карбонизируемую массу путем подачи инертного продукта достаточно сильно влияют на материальный баланс и качество жидких продуктов коксования и, одновременно, способствуют улучшению структурной организации кокса. Как видно из Таблицы 4.4 оценка микроструктуры кокса повышается до 5,0-5,1 баллов, в то время как

оценка микроструктуры кокса при традиционном коксовании составляет 4,9 баллов – см. Таблицу 4.2.

Следует отметить, что пилотные установки с непрерывной подачей сырья в камеры коксования не в полной мере моделируют гидродинамическую обстановку промышленных камер, в первую очередь, из-за различий в линейной скорости паров в свободном сечении.

Расчеты показывают (Рисунок 4.3), что, например, для достижения скорости паров 0,1 м/сек, характерной для условий промышленной установки, диаметр коксовой камеры пилотной установки в зависимости от давления при производительности 1 кг/час должен быть в пределах от 2,0 до 3,5 см, а высота от 4 до 5 м.

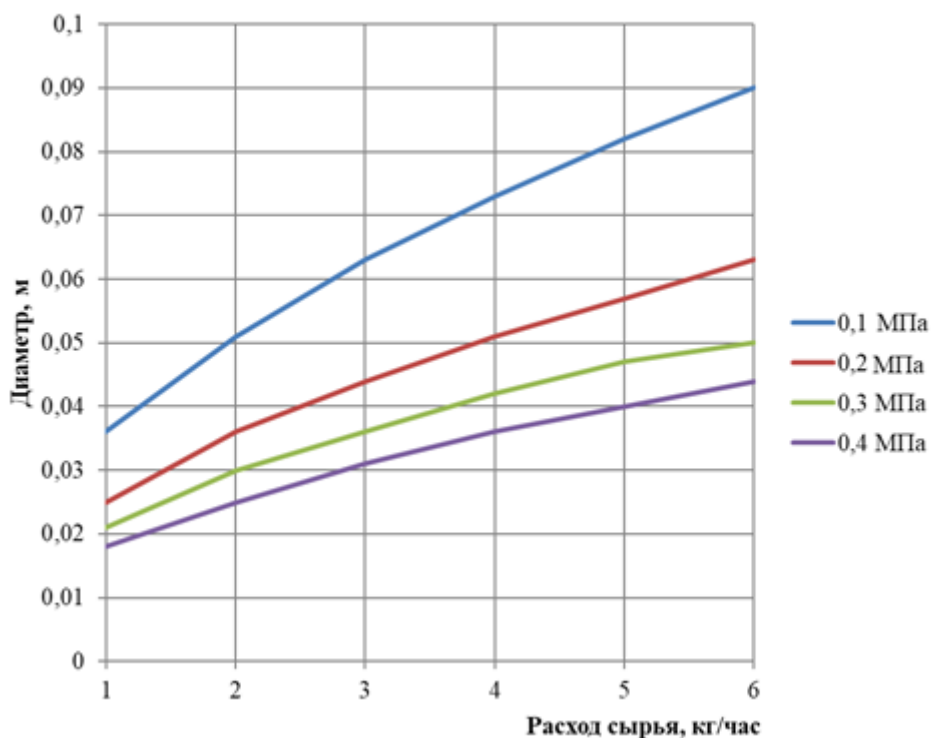


Рисунок 4.3 – Зависимость между расходом сырья и диаметром камеры коксования при скорости потока 0,1 м/с при различном давлении в камере

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Установлено, что при повышении температуры и производительности процесса замедленного коксования оценка микроструктуры кокса улучшается. При увеличении давления выход кокса увеличивается, однако оценка микроструктуры кокса снижается.

2. Определены технологические приемы на завершающих стадиях коксования, которые способствуют уменьшению выхода летучих веществ в коксе, увеличивают механическую прочность и улучшают степень анизотропности кокса.

ГЛАВА 5 Усовершенствование технологии замедленного коксования по повышению выхода кокса, получаемого из декантояля

5.1 Изучение влияния термополиконденсации на процесс коксообразования

Данная глава посвящена разработке процесса предварительной термополиконденсации декантояля с целью увеличения выхода анизотропного кокса при коксовании.

Опытным путем был подобран следующий технологический режим процесса предварительной термополиконденсации:

- температура - 450 °С;
- давление – 0,5 МПа;
- время пребывания - 1 час.

Обоснование выбора технологических параметров процесса предварительно термополиконденсации:

1. При температурах выше 450°С происходит коксообразование на стенках реактора термополиконденсации.
2. Давление в реакторе термополиконденсации – 0,5 МПа, так как в традиционной технологической схеме замедленного коксования пары из реактора термополиконденсации направляются в ректификационную колонну, давление в которой составляет 0,35-0,4 МПа.
3. Увеличение времени термополиконденсации до более 1 часа приведет к коксообразованию на стенках реактора.

В результате проведения процесса предварительной термополиконденсации из декантояля было выделено 4,7% легкой фракции, включающей 1,3% газа и 3,4% дистиллята (Таблица 5.1).

В Таблице 5.2 приведена сравнительная таблица качества исходного сырья и остатка термополиконденсации декантояля.

Таблица 5.1 – Материальный баланс процесса термополиконденсации

Наименование	% масс.	масса, г
Сырье:		
Декантойль	100	1500
Продукты:		
Газ	1,3	19,5
Дистиллят	3,4	51,0
Остаток	95,3	1429,5

Таблица 5.2 - Показатели качества исходного декантойля и остатка термополиконденсации декантойля

Показатели качества	Образцы					
	Исходный декантойль			Остаток термополиконденсации		
1. Плотность при 20 °С, г/см ³	1,0379			1,0626		
2. Содержание серы, % масс.	0,16			0,19		
3. Вязкость, сСт: - при 50 °С - при 80 °С	19,37 6,57			42,61 11,11		
4. Коксуемость по Конрадсону, % масс.	3,6			10,5		
Фракционный состав	Выход, % масс.	Плотность, г/см ³	Содержание серы, % масс.	Выход, % масс.	Плотность, г/см ³	Содержание серы, % масс.
фр. НК-350 °С	36,78	0,9956	0,15	37,15	0,9899	0,16
фр. 350-400 °С	38,15	1,0393	0,23	31,02	1,0690	0,25
фр. 400-450 °С	14,88	1,0824	0,12	12,65	1,1189	0,27
фр. более 450 °С	10,19	1,1835	0,15	19,18	1,2058	0,14
Σ	100,0	1,0416 (расч)	0,18 (расч)	100,0	1,0666 (расч)	0,20 (расч)

Как видно из Таблицы 5.2, фракция НК-350 °С по выходу кокса и плотности после термообработки практически не изменилась вследствие ее термостабильности к процессу термополиконденсации. У остатка термополиконденсации, выкипающего выше 350 °С, значительно возросла коксуемость (на 7% по сравнению с коксуемостью исходного декантойля) и

увеличился выход фракции выше 450 °С на 9%, что предопределяет увеличение выхода кокса при коксовании остатка термополиконденсации.

Для более подробного изучения углеводородного состава исходного тяжелого газойля и остатка термополиконденсации декантойля был использован метод ИК-спектроскопии.

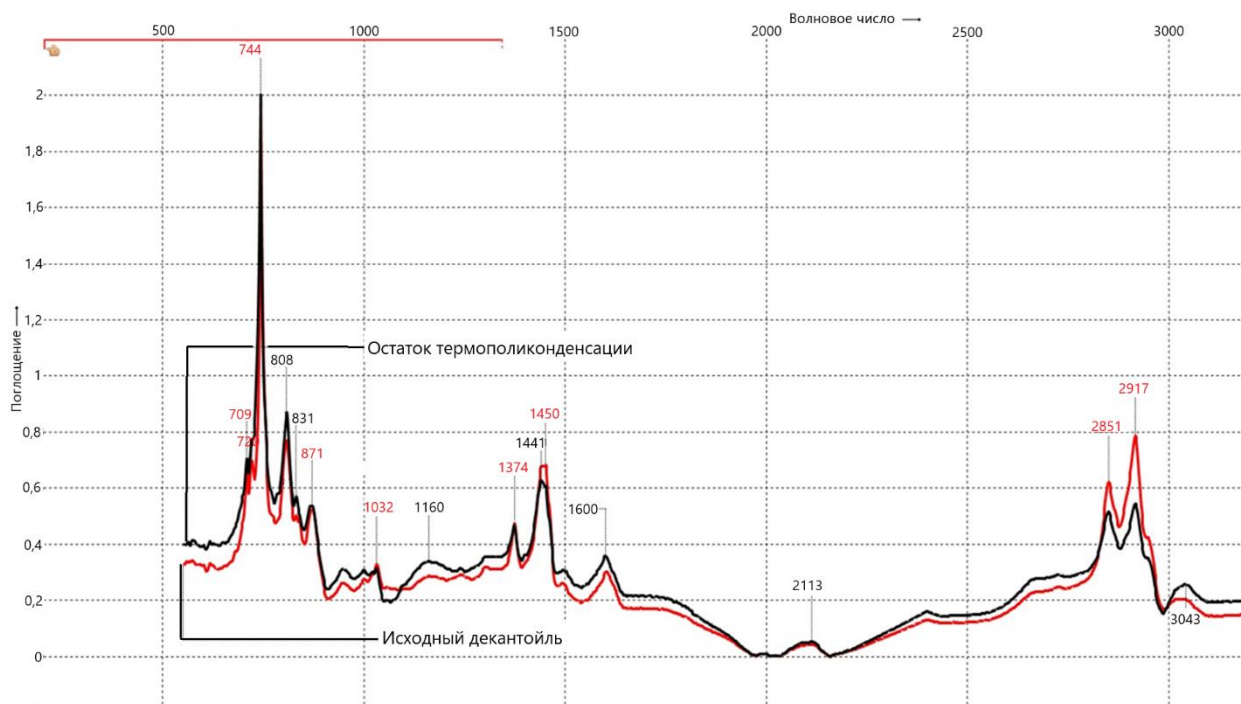


Рисунок 5.1 – ИК-спектры исходного сырья и остатка термополиконденсации

По полученным спектрам были рассчитаны такие показатели, как степень ароматичности, степень алифатичности, степень разветвленности (Таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Характеристики исходного сырья и остатка термополиконденсации

Показатель	Исходное сырье	Остаток термополиконденсации
Степень ароматичности	0,432	0,467
Степень алифатичности	3,685	3,329
Степень разветвленности	0,910	0,778

Из полученных результатов видно, что в процессе термополиконденсации декантояля происходит как снижение длины алкильных заместителей остатка термополиконденсации (снижается степень алифатичности), так и уменьшается число этих заместителей остатка термополиконденсации (снижается степень разветвленности). По увеличению степени ароматичности и выхода фракции выше 450 °С остатка термополиконденсации можно судить об увеличении в нем содержания полициклических углеводородов.

В Таблице 5.4 приведен материальный баланс и качество полученных продуктов коксования исходного декантояля и остатка термополиконденсации.

Таблица 5.4 - Материальный баланс коксования исходного декантояля и остатка термополиконденсации и качество полученных фракций

Наименование	Сырье коксования					
	Исходный декантояль			Остаток термополиконденсации		
	Выход, % масс.	Плотность, г/см ³	Сера, % масс.	Выход, % масс.	Плотность, г/см ³	Сера, % масс.
Взято: сырье	100,0	-		100,0		
Получено:						
- углеводородный газ	5,7	-	0,40	6,5	-	0,14
- бензин (фр. НК-180 °С)	1,9	0,7816	1,01	1,8	0,7668	0,014
- легкий газойль (фр. 180-350 °С)	39,5	0,9989	0,13	30,1	0,9898	0,17
- тяжелый газойль (фр. выше 350 °С)	28,5	1,0810	0,16	32,4	1,0873	0,27
- кокс	24,4	-	0,17	29,2	-	0,17

Из полученных материальных балансов (Таблицы 5.1 и 5.4) видно, что при проведении коксования остатка термополиконденсации выход кокса выше на 4,2 % по сравнению с коксованием исходного декантояля.

Проведена оценка микроструктуры коксов, полученных из исходного декантойля и остатка термополиконденсации. Результаты показаны на Рисунке 5.2.

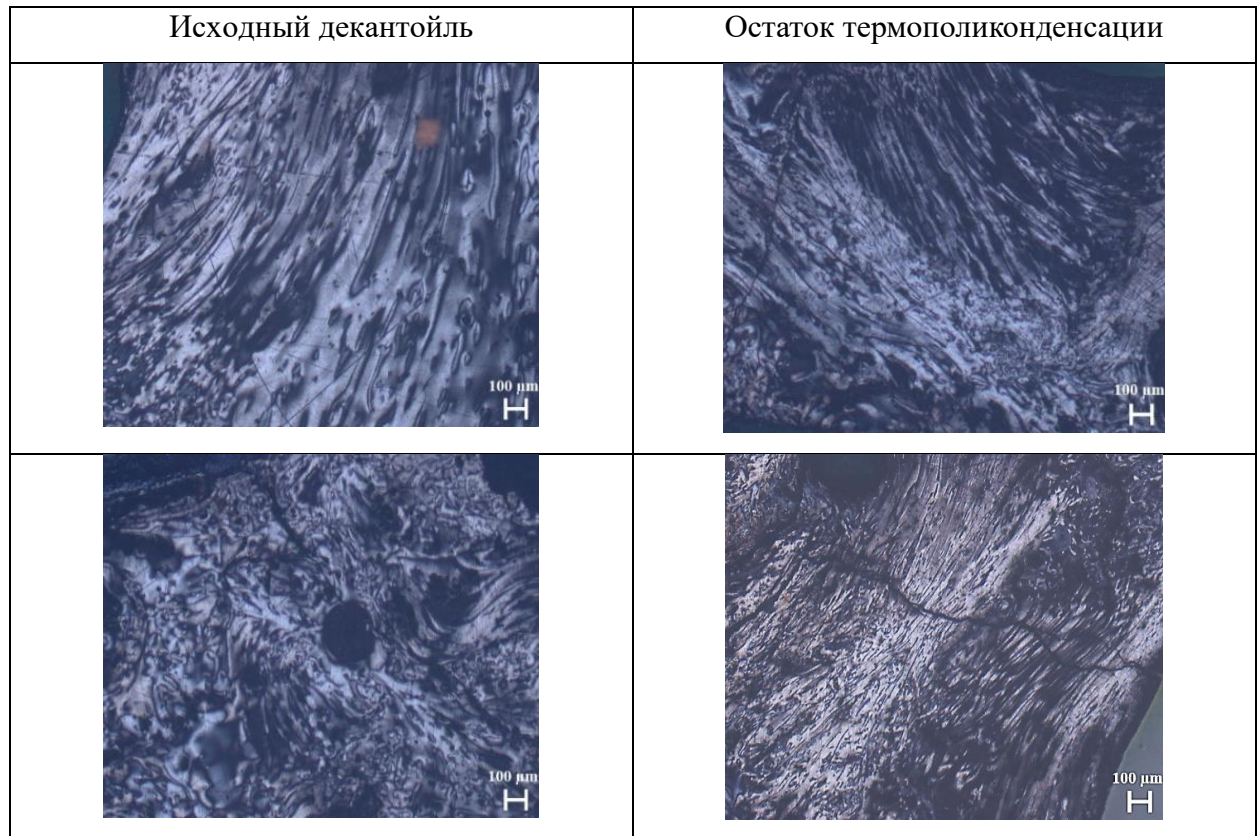


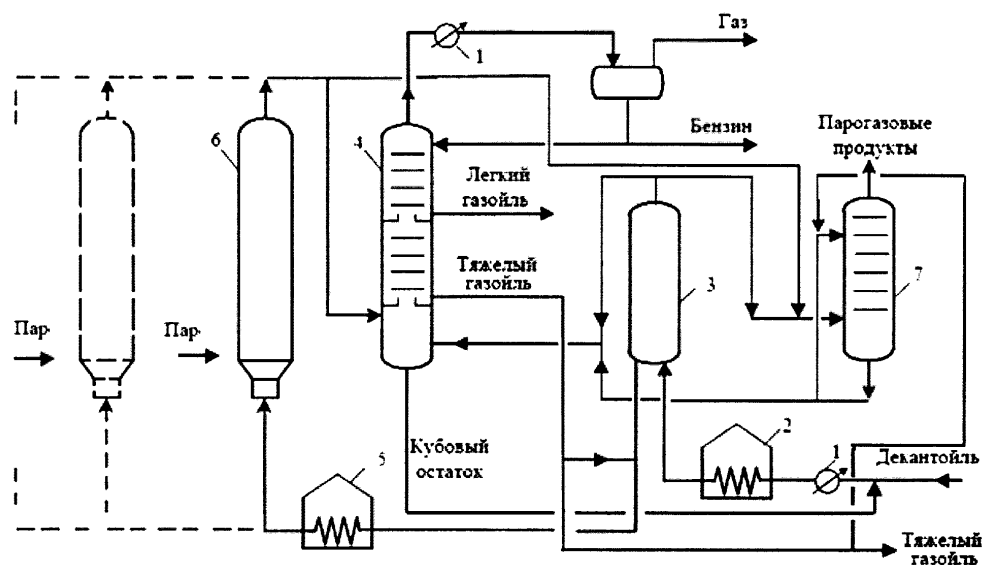
Рисунок 5.2 – Образцы отшлифованных коксов, полученных из исходного декантойля и остатка термополиконденсации

Как видно из Рисунка 5.2, кокс, полученный из остатка термополиконденсации имеет высокоориентированную и плотную структуру и не уступает по структурной ориентации коксу, полученному из исходного декантойля.

5.2 Усовершенствование технологии замедленного коксования

На Рисунке 5.3 приведена разработанная на основании результатов выполненных исследований схема установки замедленного коксования с реактором термополиконденсации для получения анизотропного кокса.

В отличие от традиционной схемы замедленного коксования сырьевой поток подают в реактор 3 термополиконденсации, где сырье подвергают термополиконденсации и выдерживают в течение 1,0-1,5 час. при температуре 400-450 °С под давлением 0,5-1,0 МПа. Остаток термополиконденсации выводят из нижней части реактора 3 и смешивают с рециркулятом (тяжелым газойлем коксования) из ректификационной колонны 4 с получением вторичного сырья. Вторичное сырье нагревают в реакционно-нагревательной печи 5 до температуры коксования (480-510 °С) и подают в коксовую камеру 6, где образуется анизотропный кокс [132, 133].



1 – теплообменник, 2 - реакционно-нагревательная печь для нагрева смеси декантоиля с кубовым остатком, 3 - реактор термополиконденсации, 4 - ректификационная колонна, 5 - реакционно-нагревательная печь для нагрева вторичного сырья, 6 - коксовая камера, 7 - абсорбер.

Рисунок 5.3 – Схема установки замедленного коксования

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Разработан процесс предварительной термополиконденсации декантойля, обеспечивающий увеличение выхода анизотропного кокса на установках замедленного коксования на 4,2%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что основными фракциями, определяющими выход и структурную организацию получаемого кокса, являются фракции, выкипающие выше 400 °С.

2. Разработан метод оценки потенциально пригодного сырья коксования с использованием зависимости микроструктуры кокса от интегральной силы осциллятора (ИСО), определяемой по спектрам углеводородно-группового состава сырья.

3. Установлено, что при повышении температуры и производительности процесса замедленного коксования микроструктурная оценка кокса улучшается. При увеличении давления выход кокса увеличивается, однако микроструктурная организация в баллах снижается. Определены следующие технологические приемы, как подача инертного продукта во время процесса коксования или подача его после прекращения ввода сырья, что способствует уменьшению выхода летучих веществ в коксе и улучшению степени анизотропности кокса.

4. Разработана технологическая схема предварительной термополиконденсации декантойля, обеспечивающая увеличение выхода анизотропного кокса на установках замедленного коксования.

5. Выявлено, что для получения анизотропного кокса может быть использована тяжелая смола пиролиза в смеси с декантойлем в количестве до 30% масс. на смесь.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

РФ – Российская Федерация

США – Соединенные Штаты Америки

СССР – Союз Советских Социалистических Республик

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

АКП — агрегат ковш-печь

UHP – Ultra-High Power

HP – High Power

RP – Regular Power

ГОСТ – государственный стандарт

КНПС – кокс нефтяной пиролизный специальный

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ОТІ – индекс оптической текстуры

ИСО – интегральная сила осциллятора

КТР – коэффициент термического расширения

УЭС – удельное электросопротивление

УЗК – установка замедленного коксования

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ЭГСП – электроды графитированные специальные пропитанные

ДСП – дуговая сталеплавильная электропечь

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яшалова, Н. Н. Анализ производственных и экономических показателей крупнейших российских предприятий черной металлургии / Н. Н. Яшалова, И. Л. Рябков // Экономический анализ: теория и практика. – 2020. – Т. 19. – № 8. – С. 1531-1550.
2. Металлургия. Аналитическая справка [Электронный ресурс] // Официальный сайт Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации. – 2019. – Режим доступа: https://spravochnik.rosmintrud.ru/storage/app/media/Metallupgiya_2019.pdf (дата обращения: 26.03.2022). – Текст: электронный.
3. 2020 World Steel in Figures [Электронный ресурс] / World Steel Association / Режим доступа: <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/2020-World-Steel-in-Figures.pdf> (дата обращения: 20.05.2021). – Текст: электронный.
4. Записочный, Е. Д. Мероприятия по улучшению качества электроэнергии в сети объекта с дуговыми сталеплавильными печами / Е.Д. Записочный, М. А. Кулага // В сборнике: Фёдоровские чтения – 2020: L Международная научно-практическая конференция с элементами научной школы. – 2020. – С. 328-336.
5. Мартюгов, А. С. Акустический контроль производства стали в агрегате ковш-печь / А. С. Мартюгов, Е. В. Ершов, И. А. Варфоломеев, Д. В. Богачев, Л. Н. Виноградова // Дефектоскопия. – 2023. – № 6. – С. 3-10.
6. Уточкин, Ю. И. Электрометаллургия России: достижения, проблемы, перспективы / Ю. И. Уточкин, А. Е. Семин // – Электрометаллургия. – 2010. – № 12. – С. 2-11.
7. Рудыка, В. И. Мировая металлургия, рынки коксующегося угля и кокса, инновации и исследования / В. И. Рудыка, В. П. Малина // – Кокс и химия. – 2016. – № 7. – С. 2-14.

8. Фокин, В. П. Модернизация производства графитированных электродов в России / В. П. Фокин, С. В. Ульянченко // – Сталь. – 2010. – № 7. – С. 8-12.
9. Сидлин, З. А. Сырьевая база электродного производства / З. А. Сидлин // Сталь. – 2018. – № 12. – С. 42-45.
10. Обухова, А. В. Получение игольчатого кокса из нефтяного и угольного сырья / А. В. Обухова, Л. И. Кузнецова, Е. С. Каменский, П. Н. Кузнецов, Б. Авид // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2024. – Т. 17. – № 6. – С. 688-711.
11. Нечуятов, В. А. Группа Энергопром. Актуальные вопросы сегодня. Материалы совещания в Совете Федерации «Развитие углеграфитовой отрасли в Российской Федерации. Меры поддержки отечественных производителей в рамках процессов импортозамещения и повышения сырьевой безопасности» – 03 апреля 2018 г., г. Москва, Совет Федерации.
12. Кравченко, И. А. Текущая информация по нефтяному игольчатому коксу - IV Международный форум «Нефтекокс-2018», 27-28 февраля 2018 г., г. Москва, ТПП РФ.
13. Черашев, Д. В. Рынок материалов для выпуска электротранспортных средств: тенденции и позиции РФ / Д. В. Черашев, О. Ю. Черашева // Российский внешнеэкономический вестник. – 2023. – № 4. – С. 88-108.
14. Johanson D. S. Small Diameter Graphite Electrodes from China / D.S. Johanson, R.K. Schmidlein, J.E. Kearns, R.J. Stayin, A.A. Karpel // – Washington, DC: U.S. International Trade Commission. – 2020. – 193 p.
15. Габдулхаков, Р. Р. Оценка качества игольчатого кокса для производства графитированных электродов металлургических печей / Р. Р. Габдулхаков, В. А. Рудко, И. И. Ефимов, А. А. Спекторук // Цветные металлы. – 2022. – № 7. – С. 46-56.

16. Рудко, В.А. Научно–техническое обоснование возможности организации производства игольчатого кокса в России / В. А. Рудко, Р. Р. Габдулхаков, И. Н. Пягай // Записки Горного института. – 2023. – Т. 263. – С. 795–809.
17. Стриченко, С.М. Освоение использования графитированных электродов разных марок на установке ковш-печь конвертерного цеха ЕМЗ / С. М. Стриченко, А. Л. Сотников // Сталь. – 2020. – № 9. – С. 8-9.
18. Yao, Ju. Needle coke anodes for potassium-ion batteries: storage mechanism and interfacial evolution in soft carbon / Ju. Yao, Ch. Liu, Ya. Zhu, Y. Sun, D. Feng, H. Li, Yu. Yang, T. Ma, J. Qiu // Carbon. – 2024. – Т. 221. – С. 118937.
19. Gao, Yu. Electrochemical performance of coal-based needle coke anode for lithium ion batteries / Yu. Gao, J. Xia, C. Mu, D. Zhang, Sh. Li, Zh. Xue // Highlights in Science, Engineering and Technology. – 2024. – Т. 117. – С. 29-36.
20. Ha, N. Effects of the oxyfluorination of needle coke-based anode materials on the capacities and stabilities of lithium-ion batteries / N. Ha, Ch. Lim, Ch. Gi. Min, S. Myeong, Y. S. Lee // Materials Letters. – 2024. – Т. 372. – С. 137007.
21. «По вопросу организации производства в Российской Федерации игольчатого кокса». – Презентация группы Энергопром для Министерства промышленности и торговли РФ и Министерства энергетики РФ – 10.09.2009 г.
22. Ахметов, М. М. Нефтяной кокс: получение, качество, прокаливание, области использования / М. М. Ахметов, Н. Н. Карпинская, Э. Г. Теляшев // – Уфа: Изд-во АО «ИНХП». – 2018. – 584 с.
23. Энергопром менеджмент «Графитированные электроды». – Рекламный проспект. – 2010. – 16 с.

24. Уточкин, Ю. И. Электрометаллургия России: достижения, проблемы, перспективы / Ю. И. Уточкин, А. Е. Семин // – 2010. – № 12. – С. 2-11.
25. Mrozowski, S. Mechanical strength, thermal expansion and structure of cokes and carbons / S. Mrozowski // – Proceedings of the conferences on carbon. – 1954. – P. 31-45.
26. Касаточкин, В.И. Структурная химия углерода и углей / В. И. Касаточкин // – М. Наука. – 1969. – С. 7-16.
27. Смирнов, Б. Н. Микроскопические исследования структуры пекового кокса и некоторые особенности ее формирования / Б. Н. Смирнов, А. С. Фиалков // – Химия твердого топлива. – 1969. – № 6. – С. 60-66.
28. Биктимирова, Т. Г. Тонкая структура нефтяных коксов / Т. Г. Биктимирова, М. М. Ахметов // – Уфа, Изд. ГУП ИНХП РБ. – 2010. – 112 с.
29. Исмагилов, З. Р. Исследование молекулярной структуры углеродного каркаса образцов игольчатых коксов методом спектроскопии комбинационного рассеяния / З. Р. Исмагилов, А. П. Никитин, Е. С. Михайлова // Кокс и химия. – 2021. – № 7. – С. 36-40.
30. Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А. С. Фиалков // – М. Аспект Пресс. – 1997. – 718 с.
31. Смирнов, Б. Н. Современные представления о механизме формирования структуры графитирующихся коксов / Б. Н. Смирнов, Л. С. Тянь, А. С. Фиалков // - Успехи химии. – 1976. – Т. XLV. – Вып. 10. – С. 1731-1752.
32. Габдулхаков, Р. Р. Влияние генезиса сырья на морфологию игольчатого кокса, оценённую методами оптической и электронной сканирующей микроскопии / Р. Р. Габдулхаков, А. И. Насифуллина, А. В. Чернобривец, В. А. Рудко, В. Г. Поваров, И. Н. Пягай // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – № 3. – С. 28-33.

33. Zhu, H. Transformation of microstructure of coal-based and petroleum-based needle coke: effects of calcination temperature / H. Zhu, Y. Zhu, Y. Xu, C. Hu, S. Lai, L. Gao, X. Zhao // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – Т. 16. – № 5. – С. 2674.
34. Уахит, Н. Тепловой режим печи прокали нефтиного кокса и его влияние на качество продукта / Н. Уахит, А. Карманов, А. Сагындык // *Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева*. – 2024. – № 5 (134). – С. 495-503.
35. Price, R. J. Оценка качества коксов из фракций пиролизных смол и декантолей / R. J. Price, G. B. Engle, J. D. Bacha // - 3 Jnt. Kohleustofftag, Baden-Baden, Carbon'80. – P. 410-413.
36. Qiao, G. L. Digital Image Analysis of Optical Texture and Porosity of Petroleum Cokes / G. L. Qiao, S. Eser // - 23rd Biennial Conj on Carbon, University Park, Pennsylvania. – 1997. – P. 933-937.
37. Qiao, G. L. Automated digital image analysis of semi-coke texture / G. L. Qiao, S. Eser // - Carbon Conference, University Park, Pennsylvania. – 1997. – P. 54-55.
38. Zeng, S. M. Optical Texture Characterization of Calcined Petroleum Cokes by Image Analysis / S.M. Zeng, S. Eser // - Carbon Conference, University Park, Pennsylvania. – 1997. – P. 260-261.
39. White, J. L. The formation of mesophase microstructures during the pyrolysis of selected coker feedstockes / J. L. White, R. J. Price // - Carbon. – 1974. – V. 12. – № 2. – P. 321-333.
40. ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры – М.: Стандартинформ. – 1985. – 20 с.
41. Самойлов, В.М. Определение эффективной температуры обработки углеродных материалов в высокотемпературных печах по параметрам спектроскопии комбинационного рассеяния образцов-свидетелей

/ В. М. Самойлов, А. В. Находнова, М. А. Осмова и др. // Перспективные материалы. – 2021. – № 1. – С. 67-84.

42. Wang, X. Effects of needle coke conductive additive on the performance of graphite/resin composite plates / X. Wang, Ch. Liu, L. Wu, Ya. Zou, Li. Yang // ChemistrySelect. – 2022. – Т. 7. – № 1.

43. Молоток, Н.П. Основные направления развития техники и технологии электродного производства за рубежом. Обзорная информация. М-во цв. металлургии СССР. / Н. П. Молоток // Производство легких цветных металлов и электродной продукции. – М. – 1984. – Вып. 3. – 42 с.

44. Speight, J. G. Thermal Cracking Processes / J.G. Speight // Heavy Oil Recovery and Upgrading. – Houston: Gulf Professional Publishing. – 2019. – P. 299-356.

45. Gong, X. Effects of the addition of coal tar pitch-based mesocarbon microbeads on the preparation of mesophase pitch / X. Gong, X. Liu, D. Liu // E3S Web of Conferences. – 2021. – V. 257. – P. 1-5.

46. Kim, J.-J. Effect of mesophase formation from quinoline insoluble-containing coal tar pitch on physical properties of carbon blocks / J.-J. Kim, S.-H. Lee, U.-S. Youn, S.-U. Gwon, T.-S. Byun, J.-S. Roh // Carbon Letters. – 2024. – V. 34. – P. 1833-1844.

47. Phiciato, P. Production of monodisperse spherical mesophase from coal tar pitch by solvent extraction / P. Phiciato, Yu.N. Thaha, N. Darsono, M. Huda // Carbon Letters. – 2023. – V. 33. – P. 1669-1677.

48. Mashio, T. Analysis of spinnable mesophase pitch in terms of lyotropic liquid crystalline solution / T. Mashio, T. Tomaru, H. Shimanoe, S.-J. Ha, Y.-P. Jeon, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, S.-H. Yoon // Carbon Letters. – 2023. – V. 33. – P. 713-726.

49. Xia, T. Chemistry of zipping reactions in mesoporous carbon consisting of minimally stacked graphene layers / T. Xia, T. Yoshii, K. Nomura, K. Wakabayashi, Zh.-Z. Pan, T. Ishii, H. Tanaka, T. Mashio, J. Miyawaki, T. Otomo,

K. Ikeda, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, H. Nishihara// Chemical Science. – 2023. – V. 32. – P. 8448-8457.

50. Берлин, А. А. Химия полисопряженных систем. / А. А. Берлин, М. А. Гейдрих, Б. Э. Давыдов, В. А. Карпин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева // – М.: Химия. – 1972. – 359 с.

51. Григоровская, В. А. Реакционная способность и химические превращения карбоолигоаренов / В. А. Григоровская // Пластические массы. – 2000. – № 6. – С. 21-27

52. Lewis, I. C. Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons / I. C. Lewis // – Carbon. – 1980. – V. 18. – № 3. – P. 191-196.

53. Singer, L.S. Studies of the initial reactions of carbonization. / L. S. Singer / – J. chem. phys. et phys-chem. boil. – 1969. – № 66. – P. 21-27.

54. Айюб, З. А. Исследование фракционного состава биодизельных топлив и их смесей / Айюб Зейн Алабдин, А. А. Ермак, А. И. Юсевич // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. – 2020. – № 11. – С. 115-122.

55. Мухамедзянова А. А. Оценка возможности получения мезофазы при термообработке различных видов углеводородного сырья / А. А. Мухамедзянова, А. А. Хайбуллин, А. Ф. Ахметов, И. А. Ихсанов // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 5 (639). – С. 47-53.

56. Сухов, С. В. Изучение мезофазных превращений нефтяных остатков в процессе коксования / С. В. Сухов, В. П. Запорин, Р. Х. Садыков, Ю. А. Лебедев // Сб. научных трудов БашНИИНП, вып. 25. ЦНИИТЭНефтехим, М. – 1986. – С. 47-53.

57. Хатмуллин, И. Г. Изучение серовспучивания анизотропных коксов с повышенным серосодержанием / И. Г. Хатмуллин, В. П. Запорин, Б. Ш. Мордухович, Г. Г. Валявин // – Сб. научных трудов БашНИИНП, вып. 27, ЦНИИТЭНефтехим, – М. – 1989. – С.70-80.

58. Н. Singh Needle coke - a technological study - Erdol and Kohle. – 1991. – № 2. – P. 67-70.
59. Гусев, М. А. Зарождение и развитие мезофазы при термоллизе нефтяных пеков / М. А. Гусев, Ю. Б. Америк, М. А. Анисимов, А. П. Гришин // – Химия и технология топлив и масел. – 1984. – № 7. – С. 30-32
60. Папин, А. В. Оценка влияния различных факторов на формирование мезофазы в каменноугольных пеках и их качественных характеристик / А. В. Папин, А. В. Неведров, Т. Г. Черкасова, И. В. Боброва // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2024. – № 5 (165). – С. 57-64.
61. White, J.L. The formation of microstructure in graphitizable materials / J. L. White // - Progr. Solid State Chem. – 1974. – № 9. – P. 59-104.
62. Jsao Mochida Optimum carbonization conditions needed to form needle coke / Mochida Jsao // Oil & gas J. – 1988. – V.86. – № 18. – P.73-77.
63. Marsh H. Carbonisation and liqvuid-cristal / H. Marsh // – Fuel. – 1973. – V. 52. – № 7. – P. 205-217.
64. Brooks, J. D. Formation of graphitizing carbons from the liquid phase / G.H. Taylor, J.D. Brooks // – Nature. – 1965. – V. 2 – № 985. – P. 697 – 699.
65. Marsh, H. Mechanistik consideration of dominant partner effects / H. Marsh, J. Mehrin, P. Walker // - Carbon. – 1971. – V. 9. – № 2. – P. 159-164.
66. Recter, D.O. Effect of carbonaceous mesophase from acenaftylen / D. O. Recter, C. R. Rove // - Carbon. – 1974. – V. 12. – № 2. – P. 218-220.
67. Скрипченко, Г. Б. Мезоморфизм пеков / Г. Б. Скрипченко, Д. В. Никифоров // - Химия твердого топлива. – 2000. – № 3. – С. 3-19
68. Тарахно, Е. В. Теоретические основы формирования жидкокристаллической фазы из изотропной матрицы каменноугольного пека / Е. В. Тарахно, В. И. Шустиков // – Кокс и химия. – 1996. – № 5. – С. 27-35.

69. Ахметов, М. М. Коксование в необогреваемых камерах УЗК – оптимальная технология получения изотропных коксов / М. М. Ахметов // Нефтепродукты. – 2018. – №3. – С.14–19.
70. Guet, J. M. Mesophase formation from decacyclene and acenaphthylene / J. M. Guet, C. Clinard // - Ext. Abst. 16th Bien Conf on Carbon, San-Diego. – 1983. – P. 5-6.
71. Gray, R. J. Coke carbon forms: microscopic classification and industrial applications / R. J. Gray, K. F. De Vanney // – Int. J. Coal Geol. – 1986. – V. 6. – P. 277-297.
72. Gray, R. J. Some petrographie applications to coal, coke and carbons / R. J. Gray // – Org. Geochem. – 1991. – V. 17. – № 4. – P.535-555.
73. Jsao Mochida et. al. Formation scheme of needle coke from FCC – decantail / Mochida Jsao // – Carbon. – 1988. – V. 26. – № 1. – P. 49-55.
74. Jsao Mochida et. al. Study of carbonization using a tube bomb: evalution of lump needle coke, carbonization mechanism and optimization / Mochida Jsao // – Fuel. – 1988. – V. 67. – № 9. – P. 1171-1181.
75. Lewis, J. S. Chemistry of carbonization / J. S. Lewis // – Carbon. – 1983. – V. 20. – № 6. – P. 519-529.
76. Кокурин, А. Д. Влияние исходного сырья на формирование структуры гомогенно - графитирующегося углеродного материала в условиях карбонизации и графитации / А. Д. Кокурин // – ЖПХ. – Т. VII. – Вып. 9. – 1979. – С. 2048-2055.
77. Запорин, В. П. Технологические особенности производства игольчатого кокса из различных видов нефтяного сырья / В. П. Запорин, Г. Г. Валявин, Г. Г. Калимуллин // - Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции. Сб. науч. трудов. Челябинск. – 2002. – С. 28-34
78. Сафронова, Е. В. Исследование физико-механических свойств нефтяного кокса / Е.В. Сафронова, А.В. Спиридонов // Вестник Полоцкого

государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2022. – № 3. – С. 103-107.

79. Liu, He. Effects of decompressing carbonization on the preparation of needle coke from FCC decant oil / He. Liu, Sh. Jiao, W. Liu, B.W. Biney, F. Wang, K. Chen, A. Guo, Z. Wang // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2022. – Т. 162. – С. 105454.

80. Liu, J. Effect of raw material composition on the structure of needle coke / J. Liu, X. M. Shi, L. W. Cui, X. Y. Fan, Ju. He. Shi, X. Xu, J. Y. Tian, Yu. Ch. Tian, J. X. Zheng, D. Li // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2021. – Т. 49. – № 4. – С. 546-553.

81. Тараканов, Г. В. Классификация технологических процессов переработки тяжелых углеводородных остатков / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова, И.В. Савенкова, А.Р. Рамазанова // Вестник АГТУ. – 2017. – № 1(63). – С. 50-55.

82. Галимова, Г. А. Состав, свойство, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Г.А. Галимова, Т.Н. Юсупова, Д. А. Ибрагимова, И. Р. Якупов // – Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 60-64.

83. Ганеева, Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // – Успехи химии. – 2011. – С. 1034-1050.

84. Авторское свидетельство SU № 865132, МПК C10B 55/00 (2000.01). Способ замедленного коксования: № 2373647, заявл. 17.06.1976, опубл. 15.09.1981 / Кеглер В. – 13 с.

85. Калинчева, Л. А. Влияние свойств сырья коксования на качество графитированных электродов / Л. А. Калинчева, В. П. Запорин // – Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 2. – С. 23-27.

86. Perez, M. Preventing mesophase growth in petroleum pitches by the addition of coal-tar pitch / M. Perez, M. Granda, R. Santamaria, R. Menendez // – Carbon. – 2003. – P.1854-1857

87. Патент US № 3956101, МПК C10B55/00; C10B57/12. Production of cokes: № US19740432888, заявл. 14.01.1974, опубл. 11.05.1976 / Hara Naoyoshi. – 10 p.

88. Chen, X. Optimization of the carbonization process for the preparation of high-grade needle coke based on the response surface method and microstructure analysis / X. Chen, Ch. Jiang, X. He, C. Zhang, Sh. Zhang, X. Ch. Lin, X. Lan // ACS Omega. – 2024. – Т. 9. – № 46. – С. 46349-46361.

89. Ashish, N. Sawarkar Petroleum residue upgrading via delayed coking: A Review / Ashish N. Sawarkar, Aniruddha B. Pandit, Shriniwas D. Samant, Iyeshtharaj B. Ioshi // – The canadian journal of chemical engineering. – 2007. – V. 85. – № 2. – P. 1-24.

90. Америк, Ю. Б. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем / Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель // – М. Наука. – 1981.

91. Markovic, V. Structural components in needle-cokes as studied by etching with chromic acid / V. Markovic, S. Ragan, H. Marsh // – Journal of materials science. – 1984. – V. 19. – № 10. – P. 3287-3300.

92. Запорин, В. П. Варианты получения игольчатого кокса из гидроочищенных газойлевых фракций / В. П. Запорин, С. М. Слущкая, Г. А. Берг, З. Д. Путилова // – Сб. научных трудов БашНИИНП, вып.23. ЦНИИТЭНефтехим. – М. – 1984. – С.17-24.

93. Патент US № 4758329, МПК C10B55/00; C10B57/04; C10B57/12. Premium coking process: № US19870020404, заявл. 02.03.1987, опубл. 19.07.1988 / Newman Bruce. – 8 p.

94. Патент US № 4822479, МПК C10B55/00; C10L9/08. Method for improving the properties of premium coke: № US19870125967, заявл. 27.11.1987, опубл. 18.04.1989 / Ta-Wei Newman Bruce. – 12 p.

95. Патент US № 5034116, МПК C10G 9/14. Process for reducing the coarse-grain CTE of premium coke: № US19900568448, заявл. 15.08.1990, опубл. 23.01.1991 / A. Bruce Newman. – 18 p.

96. Валявин, Г. Г. Опыт получения игольчатого кокса на НПЗ СССР и современные перспективы организации его промышленного производства / Г. Г. Валявин, В. П. Запорин, И. В. Ризванов // – 2010. – С. 67-73.

97. Запорин, В. П. Влияние технологии коксования на качественные характеристики анизотропного кокса и графита / В. П. Запорин, Р. Х. Садыков, С. В. Сухов, И. Г. Хатмуллин // Сб. научных трудов БашНИИНП, вып.29. ЦНИИТЭНефтехим. – М. – 1990. – С. 14-20.

98. Валявин, Г. Г. Производство нефтяного кокса игольчатой структуры на отечественных предприятиях. Технологические особенности / Г. Г. Валявин, В. П. Запорин // – Сб. тезисов докладов. Четвертая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – 26-28 октября 2005 г. – М. МГУ. – С. 26-27.

99. Валявин, Г. Г. Разработка кинетической схемы процесса термодеструкции нефтяных остатков / Г. Г. Валявин, В. С. Мартемьянов, Л. А. Корнеева // - Проблемы развития производства электродного кокса: Сб. науч. трудов БашНИИНП. М.: ЦНИИ ТЭНефтехим. – 1975. – Вып. 13. – С. 44-50.

100. Валявин, Г. Г. «Кинетика и механизм термических превращений высокомолекулярной части нефти» / Г. Г. Валявин, В. В. Фрязинов, Р. Н. Гимаев, З. И. Сюняев // - Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 8. – С. 8-11.

101. Гимаев, Р. Н. Механизм образования кокса из жидкой фазы / Р. Н. Гимаев, В. З. Губайдуллин, О. В. Рогачева, Г. Ф. Давыдов, Т. Д. Данильян // - Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 3. – С.42-45.

102. Капустин, С. М. Особенности коалесценции частиц жидкокристаллической фазы при коксовании нефтяных остатков / С. М. Капустин, И. И. Столоногов, Н. П. Зайцева, З. И. Сюняев // – Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 4. – С.38-39.

103. Ахметов, М. М. Производство и применение прокаленного игольчатого кокса / М. М. Ахметов, С. А. Зайцева, Р. Н. Гимаев // М., ЦНИИТЭНефтехим. – 1983. – 58 с.

104. Хатмуллин, И. Г. Разработка и обоснование требований к качеству декантоyleй как сырья для производства игольчатого кокса / И. Г. Хатмуллин, Г. Г. Валявин, Т. А. Горожанкина, О. А. Капустина // Сб. научн. трудов Баш НИИ НП, вып.31. – Уфа. – 1992. – С. 56-61.

105. Запорин, В. П. Разработка и технико-экономическое обоснование возможных схем получения игольчатого кокса на базе газойлей каталитического крекинга с установок типа 43-107 / В. П. Запорин, Г. Г. Валявин, Е. В. Луцет, И. Г. Хатмуллин // – С. 61-69.

106. Ахмедзянов, Р. Р. Технология замедленного коксования тяжёлых нефтяных остатков с вовлечением в процесс кубового остатка / Р. Р. Ахмедзянов, В. П. Запорин, С. В. Сухов, И. А. Шадрин// Нефтегазовое дело. – 2023. – № 6. – С. 193–207.

107. ГОСТ 3900-2022 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности – М.: Стандартинформ. – 2022. – 133 с.

108. ГОСТ Р 53708-2009 Нефтепродукты. Жидкости прозрачные и непрозрачные. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости – М.: Стандартинформ. – 2019. – 18 с.

109. ГОСТ Р 50837.1-95 Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения кривой дистилляции при давлении 0,133 кПа (1 мм рт.ст.) – М.: Госстандарт России. – 1996. – 18 с.

110. ASTM D 1160 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure. - 2018.

111. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии М.: Госстандарт России. – 2006. – 6 с.
112. ASTM D 4294 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. – 2021.
113. ГОСТ 19932-99 Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона – М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – 2006. – 6 с.
114. ISO 6615:1993 Petroleum products. Determination of carbon residue. Conradson method. – 1993. – 12 p.
115. ГОСТ 1461-75 Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности. – 2006. – 5 с.
116. ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания – М.: Стандартиформ. – 2006. – 9 с.
117. Победаева, Т.П. Структура асфальтенов самотлорской нефти. / Т. П. Победаева, А. А. Полякова, Л. О. Коган, Я. Д. Мучинский // – Нефтехимия. – 1979. – Т. 19. – № 5. – С. 744-750.
118. Сергиенко, С. Р. Нефти месторождения Восточного побережья Каспия. / С. Р. Сергиенко, А. Айдогдыев, А. Г. Короткий, Б. А. Таимов // – Ашхабад: Ылым. – 1972. – 194 с.
119. Kajdas, C. Napthenisch-isoparaffinische Kohlenwasserstoffe im Schmierölbereich. Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie / C. Kajdas, P. H. Berthold // – 1980. – № 4. – P. 170-172.
120. Yen, T. F. Characterization of coal-derived asphaltene / T. F. Yen, J. Schwager, J. T. Kwan, P. A. Farmanian // Abstrs. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Applied Spectroscopy, Pittsburgh, Pa. – 1977. – 69 p.

121. Долوماتов, М. Ю. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе / М. Ю. Долوماتов, С. А. Шуткова, Р. З. Бахтизин // Нефтехимия. – 2020. – Т 60. – № 1. – С. 20-25.
122. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы М.: МГУ. – 2012. – 55 с.
123. Иванова, Л. В. Обзор. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – № 4. – 869 с.
124. Dolomatov, M. Yu. Electron Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine / M. Yu. Dolomatov, G. R. Mukaeva, D. O. Shulyakovskaya // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – V. 3. – № 3. – P. 183-199.
125. Долوماتов, М. Ю. Применение электронной феноменологической спектроскопии для идентификации и исследования сложных органических систем / М. Ю. Долوماتов // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 1. – С. 29-32.
126. Долوماتов, М. Ю. Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения / М. Ю. Долوماتов, Д. О. Шуляковская // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – №2. – С.49-52.
127. Долوماتов, М. Ю. Оценка физико-химических свойств углеводородных систем по корреляциям «спектр-свойства» и «цвет-свойства» / М. Ю. Долوماتов, Д. О. Шуляковская, Г. У. Ярмухаметова, Г. Р. Мукаева // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – № 3. – С.52-56.
128. Долوماتов, М.Ю. Спектроскопический контроль свойств органических веществ и материалов по корреляциям свойство-коэффициент поглощения / М. Ю. Долوماتов, Г. Р. Мукаева // Журнал прикладной спектроскопии. – 1998. – Т. 65. – № 3. – С. 438-440.

129. Осипенко, Д. Ф. Исследования по получению анизотропной структуры кокса с использованием в качестве сырья тяжелую смолу пиролиза / Д. Ф. Осипенко, В.П. Запорин // Fundamental science and technology. Сборник научных статей по материалам XVII Международной научнопрактической конференции. – Уфа: Изд. Научно-издательский центр Вестник науки. – 2025. – С. 40-43.

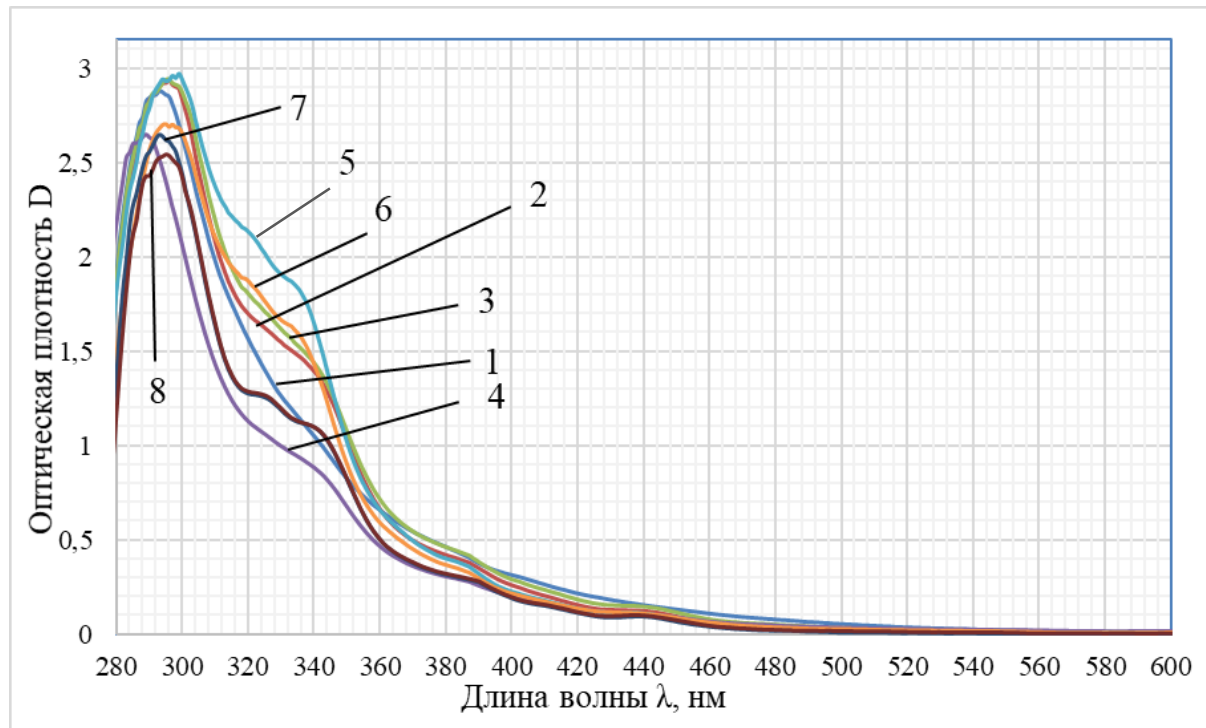
130. Патент RU № 2807875, МПК G01N 21/25. Способ оценки качества сырья для получения игольчатого кокса: № 2023111044, заявл. 28.04.2023, опубл. 22.11.2023. / В.П. Запорин, М.Ю. Доломатова, С.В. Сухов, Д.Ф. Осипенко, М.М. Доломатова. – 5 с.

131. Запорин, В. П. О влиянии гидродинамических условий при коксовании на структуру получаемого кокса / В. П. Запорин, Д. Ф. Осипенко, С.В. Сухов // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 5. – С. 19-24.

132. Осипенко, Д.Ф. Усовершенствование технологии замедленного коксования по повышению выхода кокса / Д.Ф. Осипенко, А.И. Рудина, В.П. Запорин // Инновационные научные исследования: теория, методология, тенденции развития. Сборник научных статей по материалам XV Международной научнопрактической конференции. – Уфа: Изд. Научно-издательский центр Вестник науки. – 2024. – С. 56-60.

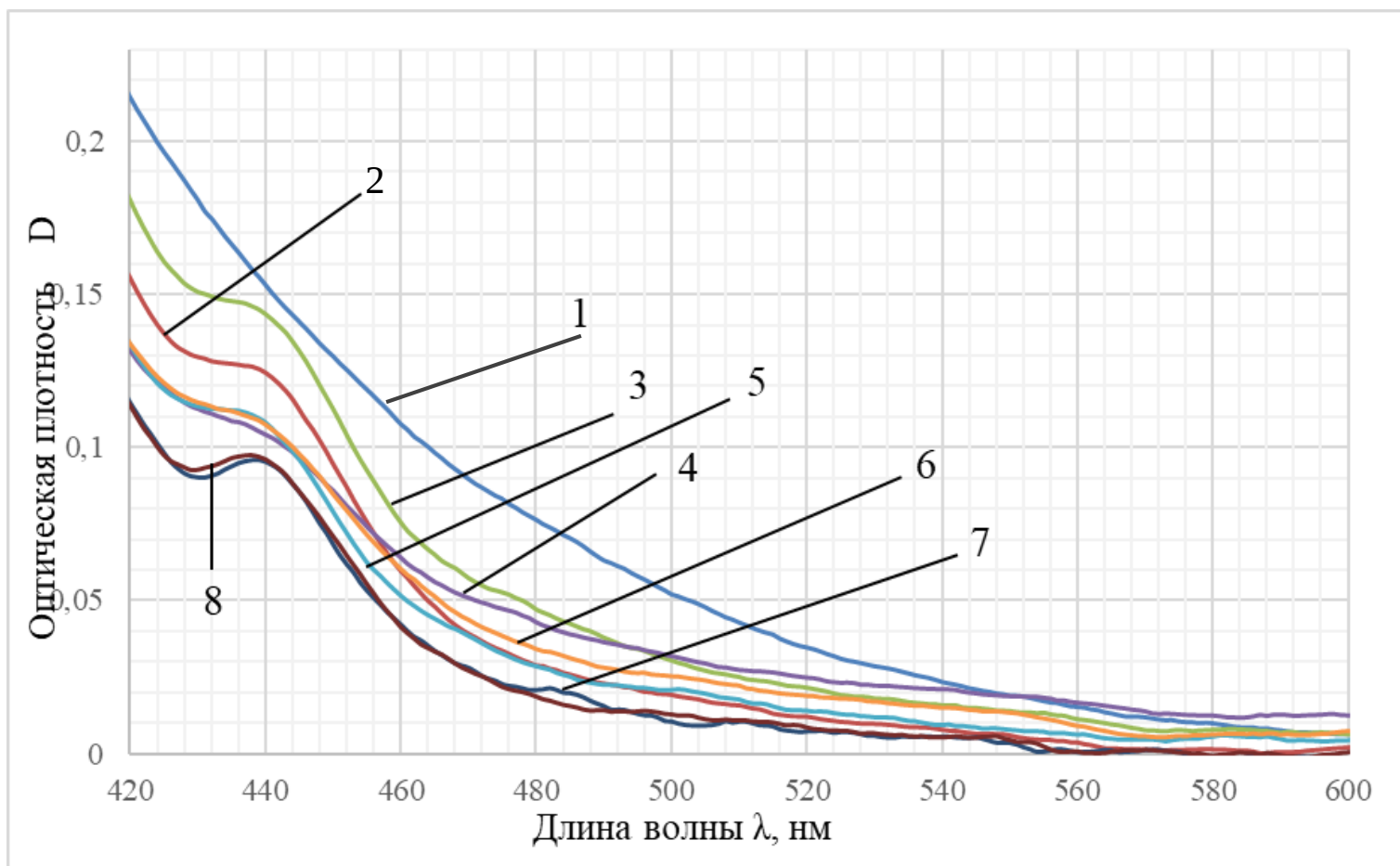
133. Патент RU № 2786846, МПК C10B55/00. Способ получения нефтяного анизотропного кокса: Заявка № 2021129657, заявл. 11.10.2021, опубл. 26.12.2022. / В.П. Запорин, С.В. Сухов, М.Ю. Доломатов, Д.Ф. Осипенко, К.В. Федотов, А.В. Альт. – 8 с.

Приложение А

Результаты электронной спектроскопии исследуемых образцов
(обязательное)

1 – ТСП; 2 – Декантоль I и ТСП (90:10); 3 – Декантоль I и ТСП (70:30); 4 – Декантоль I и ТСП (50:50); 5 – Декантоль II и ТСП (90:10); 6 – Декантоль I и ТСП (70:30); 7 – Декантоль I; 8 – Декантоль II.

Рисунок А1 – Электронные спектры поглощения образцов в диапазоне 280-600 нм



1 – ТСП; 2 – Декантоль I и ТСП (90:10); 3 – Декантоль I и ТСП (70:30); 4 – Декантоль I и ТСП (50:50); 5 – Декантоль II и ТСП (90:10); 6 – Декантоль I и ТСП (70:30); 7 – Декантоль I; 8 – Декантоль II.

Рисунок А2 – Электронные спектры поглощения образцов в диапазоне 420-600 нм

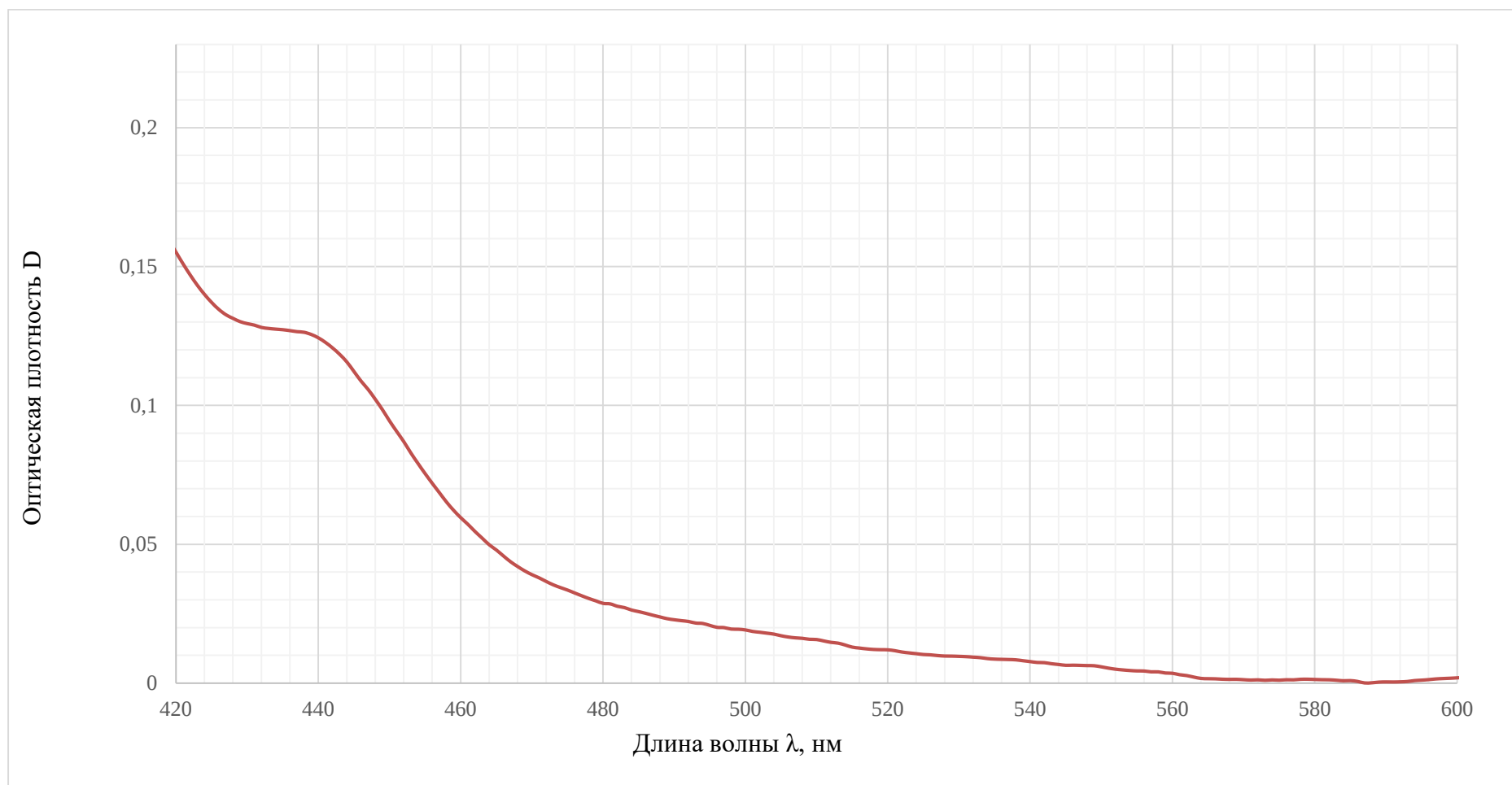


Рисунок А3 – Электронный спектр поглощения декантойля I и ТСП (90:10) в диапазоне 420-600 нм

Таблица А1 – Значения спектральных данных смеси декантоля I и ТСП (90:10)

λ	D	λ	D	λ	D	λ	D	λ	D	λ	D	λ	D
420	0,1551	446	0,1087	472	0,0366	498	0,0194	524	0,0106	550	0,0058	576	0,0012
421	0,1509	447	0,1057	473	0,0354	499	0,0194	525	0,0103	551	0,0054	577	0,0011
422	0,1469	448	0,1021	474	0,0344	500	0,0191	526	0,0101	552	0,0050	578	0,0013
423	0,1432	449	0,0984	475	0,0335	501	0,0186	527	0,0099	553	0,0047	579	0,0014
424	0,1399	450	0,0943	476	0,0324	502	0,0183	528	0,0097	554	0,0045	580	0,0013
425	0,1370	451	0,0906	477	0,0314	503	0,0180	529	0,0097	555	0,0044	581	0,0012
426	0,1345	452	0,0869	478	0,0304	504	0,0176	530	0,0096	556	0,0043	582	0,0012
427	0,1326	453	0,0828	479	0,0296	505	0,0170	531	0,0095	557	0,0040	583	0,0010
428	0,1313	454	0,0790	480	0,0287	506	0,0166	532	0,0093	558	0,0040	584	0,0008
429	0,1301	455	0,0754	481	0,0285	507	0,0163	533	0,0091	559	0,0036	585	0,0009
430	0,1294	456	0,0719	482	0,0276	508	0,0161	534	0,0088	560	0,0035	586	0,0006
431	0,1289	457	0,0685	483	0,0271	509	0,0157	535	0,0086	561	0,0030	587	0,0000
432	0,1280	458	0,0652	484	0,0263	510	0,0157	536	0,0085	562	0,0027	588	0,0001
433	0,1277	459	0,0622	485	0,0257	511	0,0152	537	0,0085	563	0,0021	589	0,0003
434	0,1274	460	0,0595	486	0,0251	512	0,0146	538	0,0083	564	0,0017	590	0,0004
435	0,1272	461	0,0572	487	0,0244	513	0,0144	539	0,0080	565	0,0016	591	0,0004
436	0,1269	462	0,0546	488	0,0238	514	0,0137	540	0,0077	566	0,0015	592	0,0004
437	0,1265	463	0,0522	489	0,0232	515	0,0129	541	0,0074	567	0,0014	593	0,0005
438	0,1263	464	0,0498	490	0,0228	516	0,0126	542	0,0073	568	0,0013	594	0,0009
439	0,1255	465	0,0479	491	0,0225	517	0,0123	543	0,0069	569	0,0013	595	0,0010
440	0,1243	466	0,0457	492	0,0222	518	0,0121	544	0,0067	570	0,0012	596	0,0012
441	0,1226	467	0,0437	493	0,0216	519	0,0120	545	0,0064	571	0,0011	597	0,0015
442	0,1206	468	0,0419	494	0,0214	520	0,0120	546	0,0064	572	0,0011	598	0,0016
443	0,1183	469	0,0404	495	0,0207	521	0,0116	547	0,0064	573	0,0010	599	0,0017
444	0,1156	470	0,0390	496	0,0201	522	0,0112	548	0,0063	574	0,0011	600	0,0019
445	0,1122	471	0,0379	497	0,0199	523	0,0108	549	0,0062	575	0,0010		